

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Síntesis de nuevos copolímeros vinyl-cetónicos y estudio de su
fotodegradabilidad**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Rosario Garrido Martínez

DIRECTORES:

Roberto Sastre
José Luis Acosta

Madrid, 2015

T1
547
GAR

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS
QUIMICAS

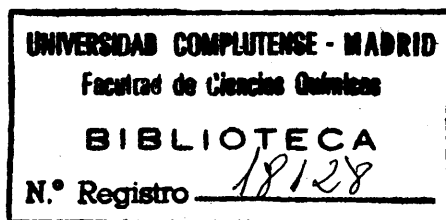
BIBLIOTECA UCM



5302454922

X-53-053849-X

SINTESIS DE NUEVOS COPOLIMEROS VINIL-CETONICOS Y ESTUDIO
DE SU FOTODEGRADABILIDAD



Instituto de Plasticos y Caucho del Consejo Superior de Investigaciones
Científicas.

A MIS PADRES

Los trabajos correspondientes a este Memoria han sido realizados en el Instituto de Plasticos y Caucho del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección de los Doctores D. Roberto Sastre y D. José Luis Acosta, a quienes expreso mi agradecimiento por su constante ayuda y permanente magisterio.

Mi agradecimiento se hace igualmente extensivo al personal técnico de este laboratorio por la colaboración prestada en la realización del presente trabajo.

Madrid, Octubre 1977

C O N T E N I D O

	<u>Página</u>
I. INTRODUCCION	4
II. ANTECEDENTES	24
III. COPOLIMERIZACION	36
IV. FOTODEGRADACION	68
V. PARTE EXPERIMENTAL	162
VI. CONCLUSIONES	189
VII. BIBLIOGRAFIA	195
VIII. INDICE GENERAL	207

I. INTRODUCCION

Durante los últimos años se ha venido experimentando una marcada sensibilidad hacia los problemas que origina la actividad humana sobre el medio ambiente. Una de las posturas, que en cierta medida se ha hecho popular, es la de culpar a los avances tecnológicos de ser la causa y origen de la mayor parte de estos problemas.

En concordancia con esta tendencia, se le culpa a la industria del envase y embalaje del notable incremento de basuras y desperdicios de nuestra sociedad. Aunque es evidente que el desarrollo de la industria del envase y embalaje ha tenido y está teniendo un efecto positivo sobre la reducción de costos de mercancías de consumo, así como sobre la protección de la salud, comodidad, estética ..., sin embargo, debe de admitirse que dicha industria ha estado dirigida hacia el desarrollo de envases más adecuados y atractivos, descuidando totalmente el problema de su eliminación una vez que los mismos han cumplido con sus funciones iniciales. Puesto que, como anteriormente indicamos, cada actividad humana debe ser contemplada en relación con nuestro medio ambiente, en este caso debe la industria del envase y embalaje extender sus consideraciones prácticas hacia la eliminación o reciclado del material una vez que el envase ha sido utilizado.

Contemplando el problema de una forma global, hay que distinguir en primer lugar entre dos tipos de basuras y desperdicios. Un primer grupo, abarca a todo tipo de basura y desperdicio sólido de origen doméstico e industrial, cuya recogida y posterior eliminación por vertido, enterramiento, incineración ..., resulta factible y controlable. Un segundo grupo, lo constituyen aquellos desperdicios y basuras que son abandonados de forma arbitraria en la naturaleza y cuya principal característica es su incontrolabilidad. A este segundo grupo se le ha designado el nombre de "basuras salvajes", aunque definiciones más sofisticadas abarcan a todos los objetos fabricados por el hombre y que ocupan un lugar o se sitúan en un espacio para el que no fueron concebidos. Así, por ejemplo, un árbol cortado en el medio de un bosque no es considerado como basura, mientras que un montón de cajas de madera, por lo tanto el mismo material, colocados en el mismo sitio, sí es considerado como basura.

En el primer grupo de desperdicios, el de las basuras controladas, aunque de composición variable de unos núcleos de población a otros, los envases y embalajes en general, y los de plástico en particular, no presentan serios problemas de eliminación y recuperación que no puedan ser resueltos con una tecnología apropiada. Por esta razón, a parte de que el problema no está bien definido, no parece oportuno en el momento actual sugerir una alte-

ración o cambio en las propiedades de los plásticos u otros materiales que los hagan más fácilmente eliminables de este tipo de basuras.

Es en el segundo grupo de desperdicios antes citados, el de las "basuras salvajes", en el que los envases y embalajes de plástico plantean un problema de eliminación, ya que estos nuevos materiales sintéticos se caracterizan por su resistencia frente a los procesos de degradación natural, convirtiéndose por consiguiente en un tipo de basura "permanente" y por lo tanto "acumulable".

Ante la evidencia de este problema, hace algunos años iniciamos en el Instituto de Plásticos y Caucho el estudio del papel de los materiales plásticos en el medio ambiente. En un primer paso, y una vez aceptado el problema, nos detuvimos a estudiar en qué términos consistía el mismo, y en un segundo paso a establecer posibles formas de actuación para contribuir a su solución. En base a los estudios llevados a cabo por prestigiosas organizaciones sobre el tema, así como de nuestros contactos con organizaciones nacionales y empresas de recogida y tratamiento de basuras, llegamos al establecimiento de unas consideraciones y conclusiones previas, descritas de forma breve en los siguientes apartados del presente capítulo.

1. EL ENVASE Y SU ELIMINACION NATURAL.

Es un hecho probado el que la utilización de envases o contenedores se remonta a los comienzos de la civilización humana. Su desarrollo ha sido esencial ya que desde un principio fué vital para el hombre el poder almacenar y transportar los alimentos al tratar de extender sus conocimientos y contactos con otros grupos. En los primeros tiempos, el esfuerzo requerido para fabricar un envase, tal como una jarra o un cesto, obligaba a la utilización del mismo envase durante mucho tiempo. El papel, aún cuando fue descubierto hace cientos de años, no ha sido utilizado como embalaje temporal hasta el desarrollo de la tecnología papelera en el siglo pasado. Solamente la sociedad actual es la que ha comenzado a considerar el envase eliminable.

A la hora de plantearnos la posibilidad de resolver este problema o perturbación que el hombre ha creado en su normal desarrollo, hemos de tener en cuenta que la naturaleza misma se ha anticipado en millones de años a este hipotético desarrollo que el genio humano trata de atribuirse. Así, no resulta difícil enumerar aquellos productos comestibles producidos y envasados por la naturaleza en envases eliminables, como la "piel" de las frutas, la "cáscara" de los frutos, y el caparazón de los crustáceos por ejemplo. Aunque la composición de estos materiales es muy diferente, presentan una característica en común, cual es la de ser reciclados por vía natural. La envolvente de

las frutas y frutos, degradándose biologicamente en tiempos variables y convirtiéndose pués en parte integrante del suelo. Los caparazones o conchas de los crustáceos, inicialmente fragmentadas por la acción de las fuerzas mecánicas naturales, son convertidas en arena cuya deposición continuada en determinados lugares acaba convirtiéndola en piedra caliza.

Es precisamente esta característica común de los envases naturales, la que los diferencia de los materiales sintéticos producidos por el hombre. Una botella de vidrio por ejemplo, es un envase más o menos permanente, que dada su fragilidad se convierte por rotura en un desperdicio aún más indeseable. Los objetos metálicos, una vez abandonados a la intemperie, permanecen durante periodos de tiempo muy dispares, dependientes de su naturaleza y composición y en general considerablemente alargados por la tendencia actual a protegerlos con recubrimientos y pinturas.

De igual forma, los objetos de plásticos es de esperar que permanezcan durante periodos de tiempo considerablemente largos, al mismo tiempo que debido a su bajo peso específico son facilmente transportables por el aire y el agua, de tal forma que constituyen un tipo de desperdicio "movible" y hasta los lugares más apartados e innacesibles no se ven libres de la presencia de estos desperdicios de plástico, constituyendo por lo tanto un factor "degradativo" del paisaje.

Concretándonos a los materiales plásticos, hay que señalar que estos presentan la ventaja sobre otros materiales, tales como el vidrio y los metales, de ser inherentemente orgánicos, al igual que la piel y cáscara de los frutos naturales. Por lo tanto y en principio, pueden ser degradados por mecanismos naturales, una vez que hayan cumplido su función como envase temporal.

En concordancia con esta idea, además de las características que se les exige a los materiales utilizados como envases y embalajes, deben de cumplir con la de ser susceptibles de degradarse siguiendo un mecanismo natural una vez han sido abandonados a la intemperie. Los materiales plásticos por sus características y propiedades, cumplen con las exigencias más rigurosas impuestas a los materiales utilizables en la fabricación de envases, excepto con la última. Esta última exigencia era considerada, hasta hace poco tiempo, incompatible con la de proteger a los productos que ha contener, aunque estos requisitos no necesitan ser mutuamente excluyentes.

Detallados estudios encaminados a establecer la resistencia de los plásticos convencionales frente a los microorganismos, señalan como factores determinantes y fundamentales, la relativamente alta impermeabilidad de los objetos moldeados de plástico así como su alto peso molecular. Puesto que los microorganismos tienden a atacar los finales de cadena de las largas moléculas y el número de fi-

nales de cadena es inversamente proporcional al peso molecular, con el fin de hacer plásticos degradables, es necesario en primer lugar disgregarlos en pequeñas partículas aumentando así su superficie, y en segundo lugar reducir su peso molecular.

2. ACCION DE LAS RADIACIONES SOLARES SOBRE LOS MATERIALES PLASTICOS.

Bajo la influencia de diversos factores, tales como la temperatura, oxígeno, radiaciones solares y radiaciones ionizantes, fuerzas mecánicas, organismos biológicos, agua y numerosos reactivos químicos, los polímeros orgánicos sufren un proceso de descomposición más o menos acentuado (1). El término "degradación" es habitualmente aplicado a tales descomposiciones, que desde un punto de vista simplista y general conducen a una reducción del peso molecular, con la consiguiente disminución o pérdida de las propiedades originales de forma irreversible.

Entre los agentes naturales que pueden actuar sobre un objeto de plástico, una vez que el mismo ha sido abandonado a la intemperie, los que ofrecen posibilidades de ser efectivos desde el punto de vista del fin perseguido, son fundamentalmente las radiaciones U.V. de la luz solar y el oxígeno atmosférico.

La experiencia demuestra que la acción de estos agentes na-

turales sobre los polímeros más comunes conduce a un lento proceso de degradación. La lentitud de este proceso, aunque se refleja de forma drástica sobre sus propiedades, hace que los materiales plásticos sean considerados como ecológicamente indestructibles, toda vez que la extensión de la degradación es mínima desde el punto de vista de un posible ataque por microorganismos. Por lo tanto, si pretendemos que un polímero sea degradable, hemos de acelerar este ya de por sí lento proceso de degradación natural, y lo que es más importante, que el mismo tenga lugar en una extensión tal que la reducción del peso molecular llegue a unos niveles a los cuales sea factible el ataque por microorganismos.

Con objeto de comprender mejor el efecto de las radiaciones solares sobre los polímeros, vamos a describir someramente la naturaleza de las mismas.

Aunque la distribución de energías del espectro solar en el espacio abarca fundamentalmente longitudes de onda comprendidas entre 25 nm y 200 nm, sin embargo, la mayor parte de las radiaciones de longitud de onda inferiores a 290 nm son absorbidas por la atmósfera terrestre. Esta absorción de las radiaciones de longitud de onda más corta del espectro electromagnético solar es debida a la película de ozono existente a grandes alturas de la atmósfera. Esta pantalla de ozono condiciona, pues, el que solo una pequeña fracción de

las radiaciones de longitud de onda más corta alcance la superficie de la tierra, contribuyendo de forma decisiva a mantener la vida sobre la misma tal como la conocemos hoy en día.

Aunque el espectro de radiación solar que llega a la superficie de la tierra no varía significativamente de un punto a otro de la misma, la región comprendida entre 290 y 313 nm, muestra una fuerte dependencia de una serie de factores tales como: latitud y altitud, estación del año, hora del día y, muy particularmente, condiciones atmosféricas locales.

Cuando un rayo de luz atraviesa la materia, encuentra a lo largo de su recorrido núcleos y electrones con los cuales puede interaccionar. Si la interacción con el vector campo de la onda luminosa es lo suficientemente fuerte, su energía disminuye a la par que un electrón es excitado a un nivel energético superior.

Así pues, cuando una molécula absorbe un cuanto de luz, es activada a un estado electrónico excitado a partir del cual pueden tener lugar una serie de procesos fotoquímicos y fotofísicos.

Los procesos de desactivación via fotoquímica tienen lugar atendiendo al principio de que "una molécula en su estado excitado puede dar lugar a una reacción química, siempre y cuando esta reacción

sea más rápida que el tiempo de vida del estado excitado".

Las reacciones químicas más frecuentes que conducen a una disipación de energía del estado excitado, o procesos fotoquímicos primarios son:

- formación de radicales libres,
- ionizaciones,
- ciclaciones,
- adiciones,
- reagrupamientos intra-e intermoleculares y
- fragmentaciones.

A partir de estos procesos primarios tiene lugar una serie de reacciones (procesos secundarios) que conducen a los productos finales de reacción fotoquímica.

Desde el punto de vista del fin perseguido, vamos a centrar nuestra atención solamente en aquellas reacciones fotoquímicas que conducen a la degradación de polímeros.

Teniendo en cuenta las energías de enlace entre los diferentes átomos presentes en los polímeros conocidos y la longitud de onda de las radiaciones que corresponden a dicha energía (tabla I), veremos

que la energía contenida en un cuanto de luz de la región ultravioleta es más que suficiente para romper algunos de los enlaces químicos presentes en los polímeros más comunes:

TABLA I.

ENERGIA DE DISOCIACION APROXIMADA DE ALGUNOS ENLACES QUIMICOS.

ENLACE	Energía de enlace (Kcal/mol)	Longitud de onda (nm)
$C \equiv C$	191	149
$C \equiv N$	191	149
$C = O$	186	153
$C = N$	153	187
$C = C$	145	197
$O - H$	110,6	258,5
$C - F$	105,4	271,3
$C - H$ (primario)	98,8	289,4
$N - H$	93,4	306
$C - H$ (terciario)	85	336
$C - O$	84,0 -- 93	340 --- 307
$C - C$	83,1	344
$C - N$	82 ---- 69,5	348 --- 411
$C - Cl$	78,5	364
$C - Si$	78	366
$C - H$ (alílico)	77	371
$Si - H$	76	376
$- O - O -$	66	433
$N - O$	37	772

Sin embargo, la experiencia nos indica que la fotodegradación de los polímeros no tiene lugar de forma rápida por exposición a la luz solar. Ello es explicable, teniendo en cuenta principalmente que los rendimientos cuánticos de dichas reacciones (número de moléculas que reaccionan por cuanto de la luz absorbido) son muy bajos, al mismo tiempo que las absorbancias de los polímeros frente a las longitudes de onda del espectro solar son muy débiles.

Es decir, que para que las reacciones de rotura en la cadena tengan lugar, debe estar presente algún grupo cromóforo en el sistema polimérico, bien en la cadena como enlace regular o irregular (degradación directa), o bien porque estén presentes otras moléculas como aditivos o impurezas, que mediante procesos de transferencia de energía y reacciones por radicales con el polímero conducen igualmente a su degradación (degradación indirecta).

El que en una cadena de polímero existan grupos capaces de absorber en la región ultravioleta, puede ser debido a que de forma voluntariamente deseada hayan sido introducidos como tales (porque lo lleve uno de los monómeros o porque aparezcan en la unidad de repetición formada en la polimerización), o bien porque se haya formado no deseadamente durante su síntesis o transformación.

En la Tabla II se detallan los máximos de absorción de algunas estructuras presentes en los polímeros. De dicha tabla se saca

en conclusión de que solamente las estructuras que poseen enlaces insaturados absorben dentro de la región ultravioleta. Es decir, teniendo en cuenta la longitud de onda de las radiaciones solares que llegan a la superficie de la tierra, solamente un número muy restringido de enlaces insaturados pueden absorber luz.

Sin embargo, en la mayoría de los polímeros convencionales están presentes, de forma irregular, grupos hidroperóxido y carbonilo, formados durante su síntesis, transformación o almacenamiento.

TABLA II.

MAXIMOS DE ABSORCION DE DIFERENTES ESTRUCTURAS QUIMICAS.

ESTRUCTURAS	Máximo de absorción (nm.)
$R-CH=CH-R$	180
$R-(-CH=CH-)_3-CH_2OR$	256, 264,5, 278
$R-(-CH=CH-)_5-CH_3$	310, 326, 343
$-(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n-$	190
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R(n-R)$	279, 285
(ter-R)	296
$CH_2-(-CH=CH-)_n-CHO$ n=0	293,4
n=1	212
n=2	263
n=3	306
$CH_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH=CH-CH_3$	224, 313
$\phi-CH=CH-CH_3$	200, 284, 293
$\phi-CH=CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$	220, 287

(Continúa)

(Continuación) TABLA II.

ESTRUCTURAS	Máximo de absorción (nm.)
$\phi-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	248
$\text{R}-\text{COOH}$	\sim 210
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	204
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$	167
CH_3-Cl	$<$ 160
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_3$	\sim 210
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	190
$-(\text{-CH}_2-\text{CH}_2\text{-})_n\text{-}$	$<$ 160
$-(\text{-CH}_2-\underset{\underset{\phi}{ }}{\text{CH-}}\text{-})_n\text{-}$	\sim 193, 260
$-(\text{-CH}_2-\underset{\underset{\begin{array}{c} \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O-CH}_3 \end{array}}{\text{CH-}}\text{-})_n\text{-}$	200, 184
$-(\text{CH}_2-\underset{\underset{\text{Cl}}{ }}{\text{CH-}}\text{-})_n\text{-}$	\sim 180, 160

Ambos grupos presentan una gran actividad frente a la luz ultravioleta, dando lugar, con rendimientos cuánticos próximos a la unidad, a reacciones de fragmentación. La inclusión de dichos grupos en un polímero en proporciones adecuadas, conducirá pues a la obtención de hipotéticos polímeros fotodegradables.

Sin embargo, los grupos hidroperóxido presentan la limitación de su inestabilidad térmica que en principio les elimina para este tipo de aplicación, debido principalmente a que las temperaturas que debe soportar un polímero durante su proceso de transformación, son lo suficientemente altas como para descomponer dichas agrupaciones.

Por lo tanto, el grupo carbonilo es la agrupación que en principio presenta mayores posibilidades, toda vez que dadas sus características de absorción en el ultravioleta, con máximos de absorción de 270 a 290 nm., solamente serán sensibles a las longitudes de onda inferiores a 300-330 nm., es decir, al intervalo dentro del espectro solar presente únicamente en el exterior de viviendas y locales comerciales, ya que en su interior los vidrios de ventanas convencionales actúan de filtros al mismo tiempo que dicho intervalo de longitudes de onda está igualmente ausente en la luz artificial emitida por las lámparas comunmente utilizadas para iluminación de interiores.

En base a todo lo anteriormente expuesto, y dentro de un amplio Plan de Investigación que se viene realizando en el Instituto de Plásticos y Caucho sobre el Desarrollo de nuevos Polímeros Degradables, consideramos como tema de interés la iniciación de un trabajo dirigido a estudiar la posibilidad de introducción de grupos cetónicos en la estructura de polímeros convencionales y el efecto acelerante de esta modificación sobre su fotodegradabilidad, objeto de la presente Memoria.

En un primer apartado, se hace una puesta al día de los antecedentes existentes sobre el tema. La actualidad de este tipo de trabajos, nos impuso a la hora de su planteamiento, ciertos condicionamientos que serán comentados más adelante.

En el segundo apartado, se describen resultados obtenidos en la síntesis.

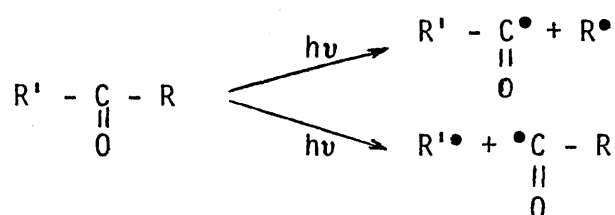
Por último, es de destacar, que junto al interés que presenta la obtención de plásticos con un tiempo de vida controlado como un medio de combatir el problema de la eliminación de estos materiales, otros aspectos positivos del mismo, tanto académicos como prácticos, justifican, así mismo, el interés del presente estudio. Así, el esclarecimiento de la forma en que la estructura del polímero afecta al comportamiento fotoquímico del grupo carbonilo, con-

tribuirá a ampliar los conocimientos sobre la fotodegradación de polímeros, dada la presencia de dicha agrupación como impureza accidental o intencionada en la mayor parte de los mismos, y por tanto, además de poder provocar su fotodegradación de forma voluntaria, la posibilidad de prevenirla a efectos de estabilización. Igualmente, el desarrollo de polímeros fotosensibles presenta grandes posibilidades de aplicación especialmente dentro del campo de registro de información y fotografía (2).

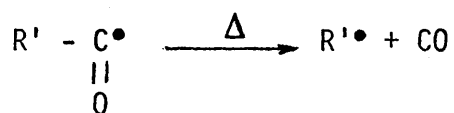
II. ANTECEDENTES

Tal vez sean las cetonas alifáticas uno de los compuestos fotoquímicamente mejor estudiados (3). Entre las principales reacciones fotoquímicas de las cetonas alifáticas, cabe señalar:

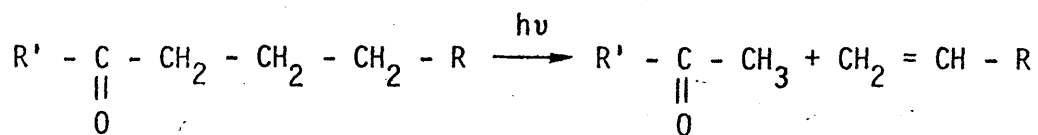
1) Reacción Norrish I; fotodisociación, con formación de dos radicales libres, por rotura del enlace entre el grupo carbonilo y el C en α :



a elevadas temperaturas, el radical acilo puede descarboxilarse con formación de CO:

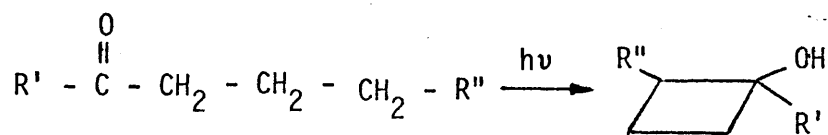


2) Reacción Norrish II: aquellas cetonas alifáticas que posean al menos un átomo de hidrógeno sobre el C en γ respecto del grupo carbonilo, sufren una fotodisociación con formación de una metil-cetona y una olefina (4):



la experiencia parece indicar que el átomo de hidrógeno sobre el carbono γ es transferido al oxígeno del grupo carbonilo excitado, con formación de un intermedio cíclico de seis miembros, a partir del cual se puede formar en una primera etapa el mol de la metil cetona por eliminación, o bien puede transferirse el protón en una sola etapa (5).

3) Reacción de fotociclación: con formación de un derivado del ciclobutanol (6):

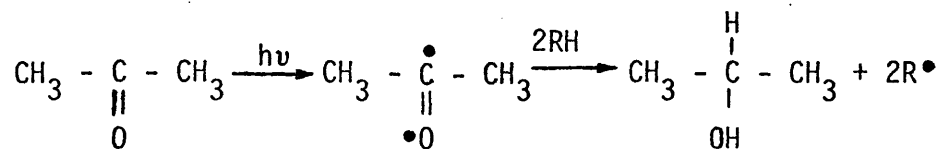


el estudio de esta reacción para diferentes metil cetonas parece indicar que la misma transcurre a partir del estado triplete excitado de la cetona.

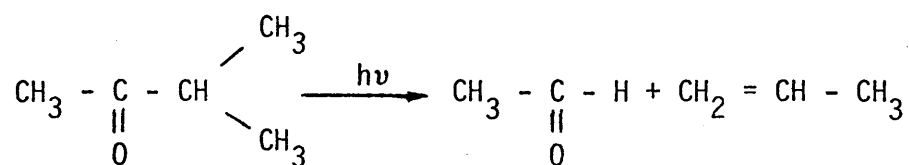
Para las cetonas alifáticas en general, pueden tener lugar otras reacciones primarias:

4) Reacción de fotoreducción: que tienen lugar siempre y cuando las cetonas irradiadas se encuentren en un medio con protones

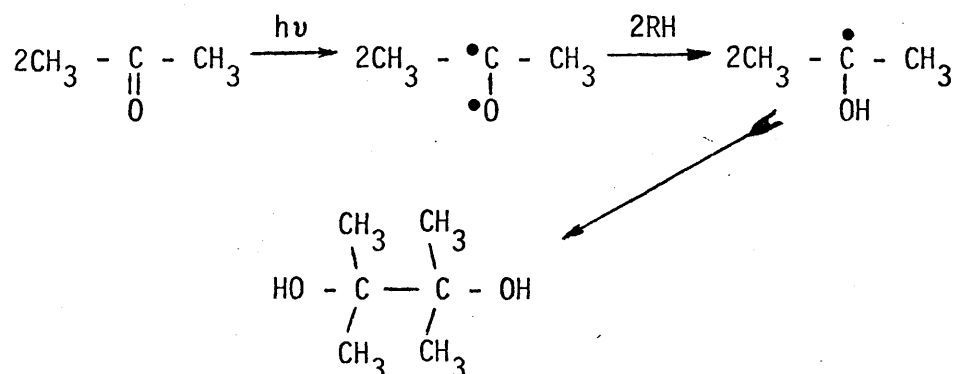
lábiles. Así, por ejemplo, la cetona irradiada en p - dioxano:



5) Reacción Norrish III: este tipo de reacción ocurre en cetonas sin hidrógenos sobre el C en γ , respecto del grupo carbonílico. Así, por ejemplo, la metil-isopropil-cetona por escisión del enlace C - C adyacente al grupo carbonilo:



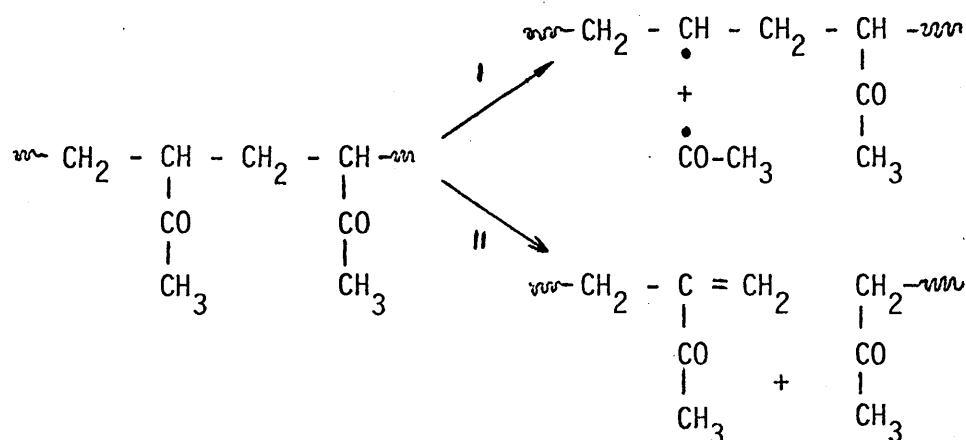
6) Formación pinacolínica: que transcurre de forma similar a la reacción de fotoreducción:



El rendimiento cuántico relativo de estos seis procesos depende de:

- la estructura de la cetona
- la longitud de onda de la luz utilizada
- la naturaleza del medio en el cual es llevado a cabo el proceso.

Fue también Norrish junto con Guillet (7), los primeros en hacer extensivo el estudio de la fotólisis de cetonas alifáticas a la polimetil-vinil-cetona en solución. Dichos autores demuestran que las reacciones primarias que tienen lugar son:



Mientras que la reacción tipo II conduce a una escisión en la cadena principal y por lo tanto una drástica reducción en el peso molecular, la reacción de tipo I se traduce en una ligera disminución del peso molecular promedio en número correspondiente a la pérdida de los grupos acetilo. La presencia de aire, temperatu-

ra, concentración, naturaleza del disolvente ..., influyen el transcurso de la fotólisis de forma similar a la observada para pequeñas moléculas.

Trabajos posteriores llevados a cabo en el estado sólido (8,9), tanto para la polimetil-vinil-cetona como para la polimetil-isopropil-cetona, confirman el comportamiento exhibido en solución.

La elevada concentración de radicales en el medio durante el proceso (reacción Norrish tipo I), es igualmente empleada para la obtención de copolímeros de injerto (7) y de bloque (10).

Estudios similares fueron acometidos por el grupo de Geunskens para la polifenil-vinil-cetona y la polivinilbenzofenona (15-20).

En el caso de la polifenilvinilcetona se observa de forma más acentuada, que la reacción dominante y responsable de escisión en la cadena principal es de tipo II, explicable por el incremento que experimenta este tipo de reacción por la presencia de grupos electronegativos en la molécula de cetona (21-22).

La presencia de naftaleno como quencher del estado triplete influencia aparentemente la fotólisis, aunque cuando el naftaleno se incorpora a la cadena de polímero su eficiencia como quencher del estado triplete se ve considerablemente incrementada (23). Estos resultados parecen apoyar la posibilidad de una migración de la energía absorbida por el polímero a lo largo de la cadena.

Estudios sobre transferencia de energía en la polimetilvinil-cetonas y otras policetonas alifáticas, han sido llevadas a cabo por el Grupo de Guillet (35-36). Los resultados obtenidos sugieren que mientras la energía singlete de excitación se encuentra deslocalizada a lo largo de la cadena, la energía triplete no migra intramolecularmente.

Más recientemente, Guillet, en una serie de elegantes artículos (11-13), aborda el estudio de polímeros con grupos cetona en su cadena principal (obtenidos por copolimerización de monóxido de carbono con etileno (14). Tomando compuestos modelo, comprueba como a medida que aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada disminuye rápidamente el rendimiento cuántico de las reacciones tipo I, mientras que la disminución del de las reac-

ciones tipo II es más lento. De igual forma, tanto para compuestos modelo como para copolímeros de etilen-monóxido de carbono, la temperatura y la viscosidad de disolvente, condicionan el valor del rendimiento cuántico de los procesos tipo I, mientras que el de tipos II permanece independiente de ambos. Sin embargo, cuando el grupo cetónico no se encuentra en la cadena principal, sino como sustituyente lateral de la misma, la eficacia o eficiencia de ambos procesos es prácticamente independiente del peso molecular o longitud de la cadena (27).

La extensión de estos estudios a ceto-diésteres y sus copoliésteres (24), demuestran la dependencia del proceso de fotólisis del número de átomos de carbono entre el grupo ceto y ester: cuando solamente existen dos grupos $\text{-CH}_2\text{-}$ entre ambos, el proceso transcurre básicamente a través de una reacción de fotoreducción (Norrish tipo I); cuando son tres los grupos metileno, es por el contrario la reacción Norrish tipo II la que contribuye con un alto rendimiento cuántico; y a partir de cuatro grupos metileno, la participación de ambos tipos de reacción es similar a la observada para las cetonas alifáticas, bajo similares condiciones de fotólisis.

En el caso de la fotólisis de la polivinilbenzofenona, se

observa que además de las reacciones de escisión de cadena, al parecer no producidas exclusivamente por un proceso radical, tienen lugar simultáneamente reacciones de entrecruzamiento.

La alta eficacia degradativa de algunas de las polivinil-cetonas estudiadas, condujo a la síntesis y estudio de los copolímeros de metil vinil cetona-metacrilato de metilo (25,26), y fenil vinil cetona-estireno (28,29), como un camino para la obtención de polímeros fotodegradables. A pesar de la utilización del metacrilato de metilo como comómero de la metil-vinil-cetona, lo cual elimina la existencia de los hidrógenos en γ y por lo tanto la formación del anillo de seis miembros postulado como estado de transición para el proceso tipo II, no impide que el rendimiento cuántico de escisiones de cadena sea del mismo orden de magnitud que el del homopolimetilvinilcetona. Esto sugiere que la reacción puede ocurrir previa abstracción de un hidrógeno metilénico para formar el intermedio cíclico de siete miembros.

El comportamiento exhibido por los copolímeros de estireno y fenil-vinil-cetona, tanto en solución como en el estado sólido, fué el esperado, con participación de ambos tipos de reacción así como la abstracción de hidrógeno del polímero por parte de los radicales primarios formados (reacción tipo I), y por lo tanto formación de polí-

mero radical, que en presencia de oxígeno sufre las secuencias típicas de un proceso de oxidación degradativo.

Sobre la base de estos antecedentes, programamos e iniciamos nuestros trabajos sobre la síntesis y degradación de nuevos copolímeros con unidades vinil cetonas. El interés del tema indujo simultáneamente a gran número de grupos de investigación a ocuparse del mismo y fruto de ello han sido las publicaciones aparecidas en los tres a cuatro últimos años a este respecto y que han condicionado en gran parte y medida la amplitud de los objetivos inicialmente planteados.

Los últimos estudios llevados a cabo en esta dirección (con el fin de estudiar unidades atómicas como grupos fotolábiles), han sido hechos extensivos a otros sistemas poliacéticos conteniendo igualmente grupos carbonilo, y que de forma resumida se citan a continuación.

El comportamiento anómalo (de alta fotodegradabilidad) presentado en la fotólisis de los copolímeros de metil-vinil-cetona-metacrilato de metilo, fueron inminentemente confirmados por Kato(30), así como la fotodegradación de copolímeros de estireno y α -metiles-

tireno, comprobándose en este último caso como la sustitución del hidrógeno en γ por un grupo metilo (sustitución del estireno por el α metil-estireno), retardaba considerablemente su fotodegradabilidad. Más recientemente, el mismo autor en experiencias llevadas a cabo en presencia y ausencia de oxígeno (31), comprueba que el oxígeno juega un papel "retardante" en la fotodegradación de los copolímeros de metacrilato de metilo con metil-vinil-cetona, atribuible a una desactivación de los radicales producidos bajo irradiación por combinación con el oxígeno. Así, pues, la fotodegradación de los copolímeros de metacrilato de metilometil vinil cetona en presencia de aire transcurre preferentemente a través de un proceso fotooxidativo de más baja velocidad de degradación que las fotodegradaciones de tipo Norrish.

En trabajos más recientes, se ha estudiado la fotodegradación de copolímeros de cloruro de vinilo-metil vinil cetona (32) y ampliados a los de estireno con diferentes vinil-cetonas (33), tanto bajo irradiación artificial como bajo irradiación solar, comprobando igualmente la eficacia de estos sistemas, la cual puede ser controlada además de por la concentración de grupos cetona en el copolímero y de la naturaleza de los mismos, por incorporación de estructuras absorbentes de UV y estructuras antioxidantes (34).

Otra dirección, seguida por Cernia y sus colaboradores, para la consecución de estructuras con grupos carbónilo, es la de introducir estos grupos sobre el polímero una vez formado, bien por injertos en copolímeros etileno-alcohol vinílico de diazo derivados de alquil-aril-cetonas (37), o por oxidación de polietileno con HOCl y posterior hidrólisis (38), observando igualmente la proporcionalidad entre velocidad de fotodegradación y la concentración de grupos carbónilo introducidos en la estructura del polímero.

La utilización de aril y fenil - β estiril- cetonas como comonómeros del estireno, conduce igualmente a la obtención de copolímeros fotodegradables, siendo los copolímeros de estireno-benzalacetofenona los que muestran una mayor fotodegradabilidad dentro de la serie de alquil-aril-cetonas estudiadas (39).

III. COPOLIMERIZACION

Aún cuando las vinil cetonas constituyen un tipo de monómero de particular interés, fácilmente homopolimerizables via radical, aniónica y catiónica (40), los conocimientos actuales sobre su copolimerización son muy restringidos (41).

Por ello, nos vimos inicialmente obligados a llevar a cabo un detallado estudio sobre la copolimerización de las mismas con los monómeros vinílicos seleccionados, ya que a parte del interés intrínseco que su conocimiento representa, los resultados de dicho estudio nos eran imprescindibles a la hora de obtener copolímeros con la composición y estructuras deseadas.

En los siguientes apartados se detallan los valores experimentales obtenidos, en base a los cuales se calculan los diferentes parámetros cinéticos de copolimerización radical, así como las deducciones relativas a reactividad y estructura para este tipo de compuestos.

1. VELOCIDAD DE COPOLIMERIZACION.

Siguiendo el procedimiento descrito en la Parte Experimen-

tal de la presente Memoria, se han llevado a cabo toda una serie de copolimerizaciones a baja conversión para cada uno de los doce pares en estudio. Los resultados obtenidos son resumidos en las tablas III a V, agrupados por familias tomando el monómero vinílico como referencia.

Las condiciones experimentales son las expresadas en dichas tablas e idénticas para todas las familias estudiadas, excepto para los copolímeros de acrilonitrilo que por razones de solubilidad se han obtenido en dimetilformamida, en sustitución del benceno empleado como disolvente para el resto de los copolímeros. Aún cuando el volumen total de la mezcla de monómeros es idéntico de unas experiencias a otras, la concentración molar varía ligeramente de unos monómeros a otros en función de sus respectivas densidades. Dichas relaciones han sido las siguientes:

Monómero vinílico (M_1)	+ t-butil-vinil-cetona (M_2)	= 7,21 mol/l
"	+ fenil-vinil-cetona (M_2)	= 7,20 "
"	+ etil-vinil-cetona (M_2)	= 7,35 "
"	+ isopropil-vinil-cetona (M_2)	= 6,00 "

TABLA III.

RESULTADOS DE LA COPOLIMERIZACION DE ACRILONITRILO (M_1) CON VINIL-CETONAS (M_2)*

VINIL-CETONA	M_1 en la alimentación moles - %	Tiempo, minutos	Conversión-%	M_1 en el copolímero moles - %	η dl/g	Velocidad copolimerización mol.l ⁻¹ .min ⁻¹
t- BUTIL-	1,00	-	-	100,0	2,01	-
	93,6	8	4,48	89,0	-	0,878
	86,2	8	4,79	76,6	1,94	0,883
	77,6	7	5,27	64,6	-	0,893
	71,6	7	9,41	61,5	1,80	0,902
	00,0	-	-	000,0	1,08	-
FENIL-	1,00	-	-	1,00	2,01	-
	94,5	15	6,41	79,3	1,19	0,449
	94,5	15	6,44	77,9	-	0,449
	90,0	15	6,01	69,0	1,18	0,447
	81,6	16	1,96	57,4	-	0,441
	65,5	25	6,86	39,3	0,425	0,268
	55,8	35	8,94	30,7	-	-
	00,0	-	-	00,0	-	-

Continúa

TABLA III. (Continuación)

VINIL-CETONA	M_1 en la alimentación moles - %	Tiempo, minutos	Conversión-%	M_1 en el copolímero moles - %	η dl/g	Velocidad copimerización mol.l ⁻¹ .min ⁻¹
ETIL-	1,00	-	-	1,00	2,01	-
	93,1	21	5,46	86,5	1,83	0,331
	73,5	17	7,36	61,0	-	0,400
	60,1	14	5,91	46,5	-	0,494
	39,2	12	6,88	26,0	-	0,570
	14,3	10	4,35	15,0	1,23	0,703
	00,0	-	-	00,0	1,43	-
ISOPROPIL-	1,00	-	-	1,00	2,01	-
	84,4	21	13,51	69,0	1,16	0,247
	75,1	20	9,36	56,5	-	0,272
	64,3	20	9,32	44,5	-	0,272
	52,0	20	9,67	34,0	-	0,271
	37,6	20	7,85	21,0	0,60	0,277
	00,0	-	-	00,0	0,84	-

*Condiciones de polimerización: disolvente N-N' dimetil-formamida; temperatura 60°C; catalizador azobisisobutironitrilo = 0,0204 mol./l.

TABLA IV.

RESULTADOS DE LA COPOLIMERIZACION DE METACRILATO DE METILO (M_1) CON VINIL-CETONAS (M_2)*

VINIL-CETONA	M_1 en la alimentación moles-%	Tiempo, minutos	Conversión-%	M_1 en el copolímero moles-%	η dl/g	Velocidad copolimerización $\text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1} \cdot 10^3$
t-BUTIL-	100,00	-	5,23	100,00	0,8445	-
	92,02	15	3,30	76,80	1,1013	10,08
	74,94	15	5,21	56,14	1,0203	15,23
	56,11	15	8,92	36,42	0,7732	24,94
	35,35	15	9,13	22,25	0,5597	24,35
	14,83	15	14,93	11,10	-	31,68
	0,50	-	7,19	0,00	1,0754	-
FENIL-	100,00	-	5,23	100,00	0,8445	-
	91,32	44	3,42	87,20	0,9829	3,5
	82,39	40	22,86	75,14	-	25,9
	63,70	25	18,48	52,60	-	32,6
	53,91	19	7,22	41,47	0,6764	16,5
	43,76	10	3,42	36,14	-	14,6
	0,00	-	7,19	0,00	0,3857	-

Continúa

TABLA IV. (Continuación)

VINIL-CETONA	M ₁ en la alimentación moles -%	Tiempo, minutos	Conversión -%	M ₁ en el copolímero moles -%	η dl/g	Velocidad copolymerización mol.l ⁻¹ .min ⁻¹ .10 ³
ETIL-	100,000	-	5,23	100,000	0,845	-
	89,33	20	5,52	77,86	-	73,02
	68,30	17	5,02	66,66	1,259	14,15
	48,05	14	9,91	47,22	-	20,56
	28,42	12	6,28	31,47	-	25,87
	10,20	10	5,28	12,02	1,16	26,49
	0,000	-	7,19	0,000	1,43	-
ISOPROPIL-	100,000	-	5,23	100,000	0,84	-
	81,68	25	11,20	86,05	0,98	20,55
	72,14	32	3,10	60,27	-	4,40
	52,64	25	10,0	51,83	-	17,88
	32,66	25	7,21	17,15	-	12,55
	16,27	32	7,91	13,57	0,20	10,29
	0,000	-	7,19	0,000	0,84	-

* Condiciones de polimerización: disolvente benceno; temperatura 60°C; catalizador azobisisobutironitrilo = 0,0204 mol./l.

TABLA V.

RESULTADOS DE LA COPOLIMERIZACION DE ACETATO DE VINILO (M_1) CON VINIL-CETONAS (M_2)*

VINIL-CETONAS	M_1 en la alimentación moles-%	Tiempo, minutos	Conversión-%	M_1 en el copolímeros moles-%	η dl/g	Velocidad de copolimerización $\text{mol.l}^{-1}.\text{min}^{-1} \cdot 10^3$
t-BUTIL	100,000	-	7,18	100,000	1,72	-
	81,63	40	9,7	16,17	-	10,68
	71,18	80	7,8	11,007	-	4,19
	59,72	80	9,2	8,311	0,98	4,71
	46,68	80	11,2	5,51	0,93	5,46
	32,97	80	12,8	6,38	-	5,32
FENIL-	0,000	-	9,50	0,000	1,08	-
	100,000	-	7,18	100,000	1,72	-
	84,40	60	4,30	17,50	0,65	3,68
	75,92	31	2,27	16,45	-	3,65
	65,88	31	6,90	13,92	-	10,7
	36,28	20	5,70	7,79	-	12,6
	25,20	15	8,20	5,26	0,32	23,4
	0,000	-	9,50	0,000	0,39	-

Continúa

TABLA V. (Continuación)

VINIL-CETONA	M ₁ en la alimentación moles -%	Tiempo, minutos	Conversión-%	M ₁ en el copolímero moles -%	η dl/g	Velocidad de copolimerización mol.l ⁻¹ .min ⁻¹ .10 ³
ETIL-	100,000	-	7,18	100,000	1,72	-
	76,26	480	19,18	14,26	-	1,89
	64,32	210	16,77	10,95	-	3,73
	51,73	85	12,18	2,98	0,93	6,67
	39,08	70	17,40	4,44	-	11,47
	26,24	65	15,85	3,84	0,57	11,16
	0,000	-	9,50	0,000	1,43	-
	100,000	-	7,18	100,000	1,72	-
ISOPROPIL	79,43	90	19,61	14,00	0,38	2,18
	68,22	75	11,79	12,78	-	6,93
	56,23	70	8,77	9,79	-	5,36
	43,48	60	15,34	4,60	0,5526	10,59
	29,95	60	10,33	5,00	-	6,90
	0,000	-	9,50	0,000	0,84	6,90
	100,000	-	7,18	100,000	1,72	-
	79,43	90	19,61	14,00	0,38	2,18

* Condiciones de polimerización: disolvente benceno, temperatura 60°C, azobisisobutironitrilo= 0,0204 mol/l.

Los resultados obtenidos muestran, como tendencia común a todas las familias de copolímeros, una marcada disminución de la viscosidad intrínseca de los nuevos copolímeros obtenidos a medida que aumenta la concentración de vinil cetona en el medio de reacción. Este hecho prueba el carácter transferidor de cadena de las vinil cetonas empleadas, carácter relacionable con la labilidad del hidrógeno del carbono contiguo al grupo carbonilo, ya que el orden encontrado, tal y como se desprende de los valores de las tablas anteriores, ha sido: isopropil > etil > fenil > t-butil.

Por otro lado, se desprende de dichos resultados que para la mayor parte de los pares en estudio existe una relación directa entre la velocidad de copolimerización y la concentración de monómero vinil-cetona en la alimentación. Este hecho es asignable a una a priori mayor reactividad de los monómeros vinil cetónicos respecto a la de los monómeros vinílicos empleados, tal y como confirmaremos posteriormente.

Asimismo, para una concentración dada para las diferentes vinil-cetonas en la mezcla inicial de monómeros, encontramos que el orden de velocidad de copolimerización es el inverso al anteriormente señalado para la transferencia de cadena. Esta disminución de la velocidad de copolimerización a medida que aumenta el carácter trans-

feridor aparente de las vinil-cetonas, puede en principio ser atribuible a una menor reactividad de los vinil-cetona-radicales formados en la transferencia de cadena, respecto a la de los radicales derivados de la apertura de un doble enlace y de la descomposición directa del iniciador.

2. RELACIONES DE REACTIVIDAD.

Es sabido, que la polimerización simultánea de dos o más monómeros viene condicionada por la naturaleza de los monómeros implicados en el proceso, así como influenciada por la naturaleza de la última unidad adicionada a la cadena en crecimiento (42).

La correspondencia entre la mezcla de monómeros y la composición del copolímero inicialmente producido a partir de dicha mezcla, están relacionadas por la siguiente ecuación:

$$\frac{d \left[M_1 \right]}{d \left[M_2 \right]} = \frac{\left[M_1 \right]}{\left[M_2 \right]} \frac{r_1 \left[M_1 \right] + \left[M_2 \right]}{\left[M_1 \right] + r_2 \left[M_2 \right]}$$

ecuación deducida a partir del simple esquema cinético que contempla las cuatro posibles formas de adición de los monómeros M_1 y M_2 a los

radicales derivados de los mismos (43, 44). En dicha ecuación dM_1/dM_2 representa la cantidad de ambos monómeros en el incremento infinitesimal de copolímero formado en el instante en el que la mezcla de monómeros es $|M_1| / |M_2|$.

Los valores r_1 y r_2 son los cocientes entre las constantes de velocidad de adición a cada radical en crecimiento de su propio monómero y del monómero contrario y expresan por tanto la reactividad relativa de ese radical con su propio monómero respecto del otro monómero.

En base a la anterior ecuación de composición del copolímero, se han calculado las relaciones de reactividad para cada uno de los doce pares seleccionados y cuyos resultados se detallan en las tablas VI a VIII.

TABLA VI.

RELACIONES DE REACTIVIDAD EN LA COPOLIMERIZACION RADICAL DE VINIL-
CETONAS (M_2) CON ACRILONITRILO (M_1)

VINIL-CETONA R-VK	r_1	r_2	$r_1 r_2$
$\text{CH}_3^{\text{a})}$ -	$0,61^{\pm} 0,04$	$1,78^{\pm} 0,22$	1,09
C_2H_5 -	$0,44^{\pm} 0,03$	$1,30^{\pm} 0,05$	0,57
$i\text{-C}_3\text{H}_7$ -	$0,37^{\pm} 0,02$	$1,90^{\pm} 0,06$	0,70
$t\text{-C}_4\text{H}_9$ -	$0,55^{\pm} 0,03$	$1,75^{\pm} 0,17$	0,96
C_6H_5 -	$0,18^{\pm} 0,04$	$1,88^{\pm} 0,10$	0,34
$\text{H}^{\text{b})}$ -	$0,42^{\pm} 0,02$	$1,60^{\pm} 0,04$	0,67

TABLA VII.

RELACIONES DE REACTIVIDAD EN LA COPOLIMERIZACION RADICAL DE VINIL-CETONAS

(M₂) CON METACRILATO DE METILO (M₁)

VINIL-CETONA R-VK	r ₁	r ₂	r ₁ r ₂
C ₂ H ₅ -	0,79 ⁺ 0,03	0,79 ⁺ 0,02	0,62
i-C ₃ H ₇ -	0,81	1,44	1,17
t-C ₄ H ₉ -	0,80	1,20 ⁺ 0,05	0,96
C ₆ H ₅ -	0,65 ⁺ 0,02	1,68 ⁺ 0,13	1,09

TABLA VIII.

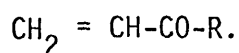
RELACIONES DE REACTIVIDAD EN LA COPOLIMERIZACION RADICAL DE VINIL-CETONAS

(M₂) CON ACETATO DE VINILO (M₁)

VINIL-CETONA R-VK	r ₁	r ₂	r ₁ r ₂
C ₂ H ₅ -	0,13 ⁺ 0,02	8,68 ⁺ 0,20	1,13
i-C ₃ H ₇ -	0,13 ⁺ 0,01	7,87 ⁺ 0,17	1,02
t-C ₄ H ₉ -	0,15 ⁺ 0,04	7,00 ⁺ 0,20	1,05
C ₆ H ₅ -	0,10 ⁺ 0,02	6,5 ⁺ 0,10	0,65

. Temperatura de copolimerización: 60°C

. R-VK: resto alifático o aromático en el monómero cetónico



. a) referencia (45) de la bibliografía.

. b) referencia (46) de la bibliografía.

De los valores hallados se desprende, de forma general, la marcada preferencia de las vinil-cetona-radical a adicionarse el monómero de su propia estructura que al monómero vinílico ($r_2 \gg r_1$), preferencia que igualmente presentan los vinil-radical ($r_2 < r_1$).

De forma comparativa para los tres monómeros vinílicos empleados, dicho efecto es más acentuado para acetato de vinilo ($r_2 \gg r_1$), lo que en esencia representa una menor compatibilidad en su copolimerización con las vinil-cetonas que el acrilonitrilo y el metacrilato de metilo.

3. COMPOSICION INSTANTANEA DE LOS COPOLIMEROS.

Una vez conocidas las relaciones de reactividad r_1 y r_2 , podemos calcular la composición instantánea del copolímero a lo largo de todo el intervalo de posibles proporciones de la mezcla inicial de monómeros.

Para ello, hemos utilizado la ecuación de composición del copolímero anteriormente descrita, que convenientemente transformada al sustituir concentraciones por fracciones molares (F en el copolímero y f en la mezcla de monómeros):

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{2 |M_1|}{d |M_1| + d |M_2|}$$

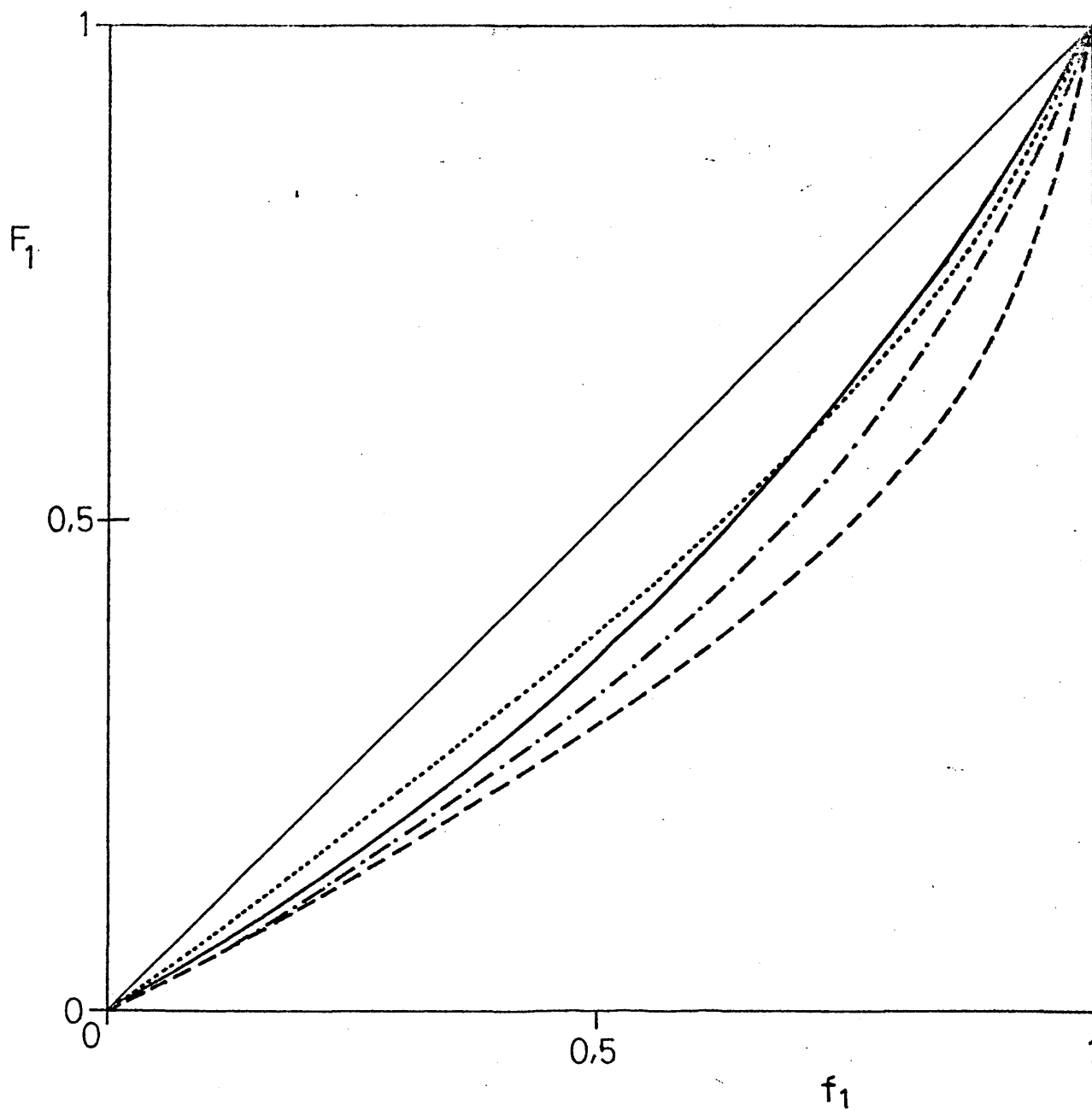
$$F_1 = 1 - f_2 = \frac{|M_1|}{|M_1| + |M_2|}$$

Toma la forma:

$$F_1 = \frac{1 + r_1 \cdot f_1/f_2}{2 + r_1 \cdot f_1/f_2 + r_2 \cdot f_2/f_1}$$

En las figuras 1 a 3 se muestran los diagramas de composición de todos los nuevos copolímeros sintetizados.

Dichas curvas corresponden a copolimerizaciones típicamente no ideales, en las que claramente se observa como el polímero formado inicialmente contiene una mayor proporción en unidades vinyl-cetona. A medida que la conversión avanza, dichos monómeros cetónicos son rápidamente consumidos y ello implica que el copolímero formado finalmente a altas conversiones consista básicamente en unidades de monómero vinílico.



- Etil-vinil-cetona
- . - . - . Isopropil-vinil-cetona
- Tercbutil-vinil-cetona
- Fenil-vinil-cetona

Figura 1: Diagrama de composición del copolímero (F) en función de la mezcla de monómeros (f). Copolímeros ACRILO NITRIL (1). VINIL CETONAS (2).

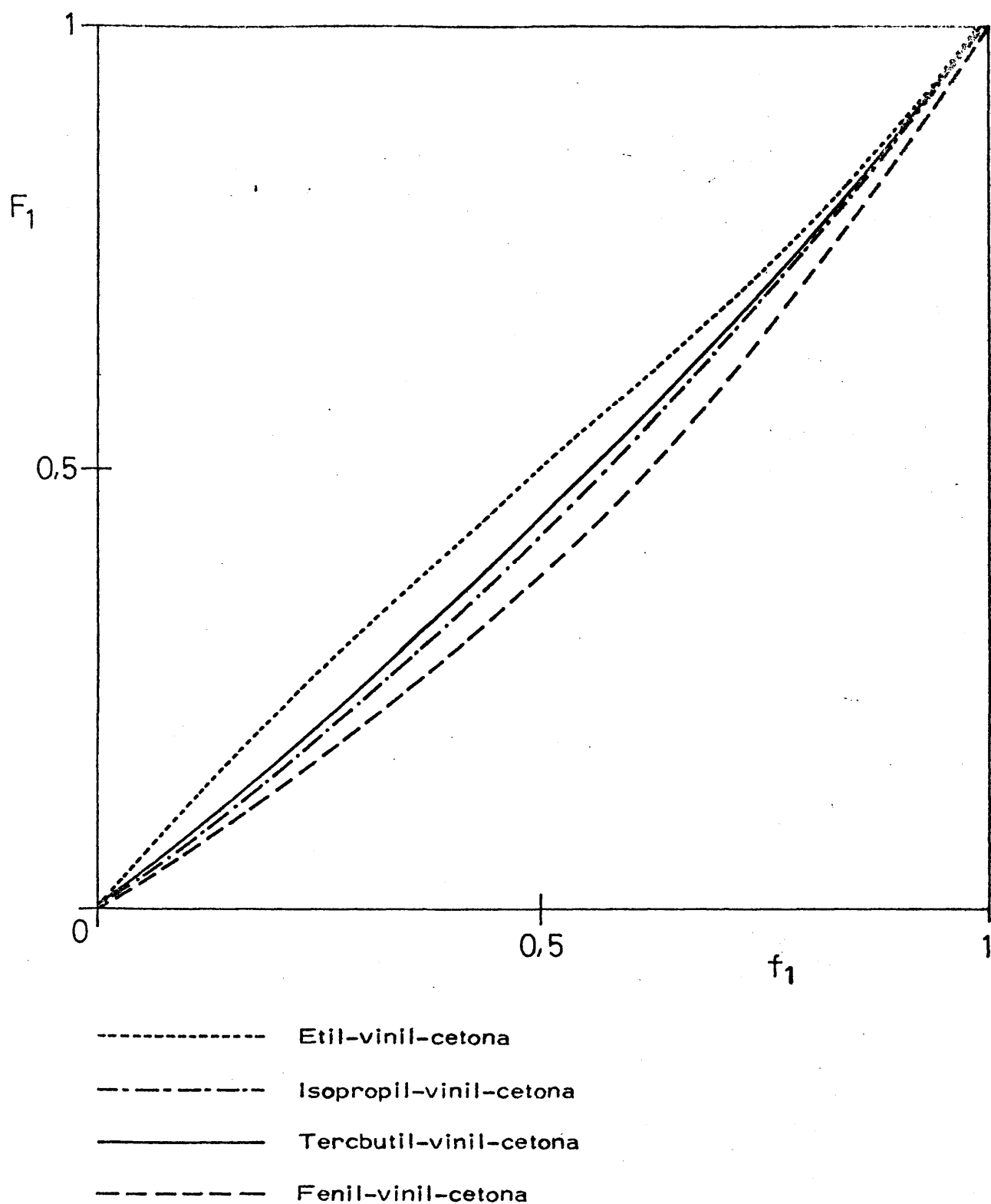
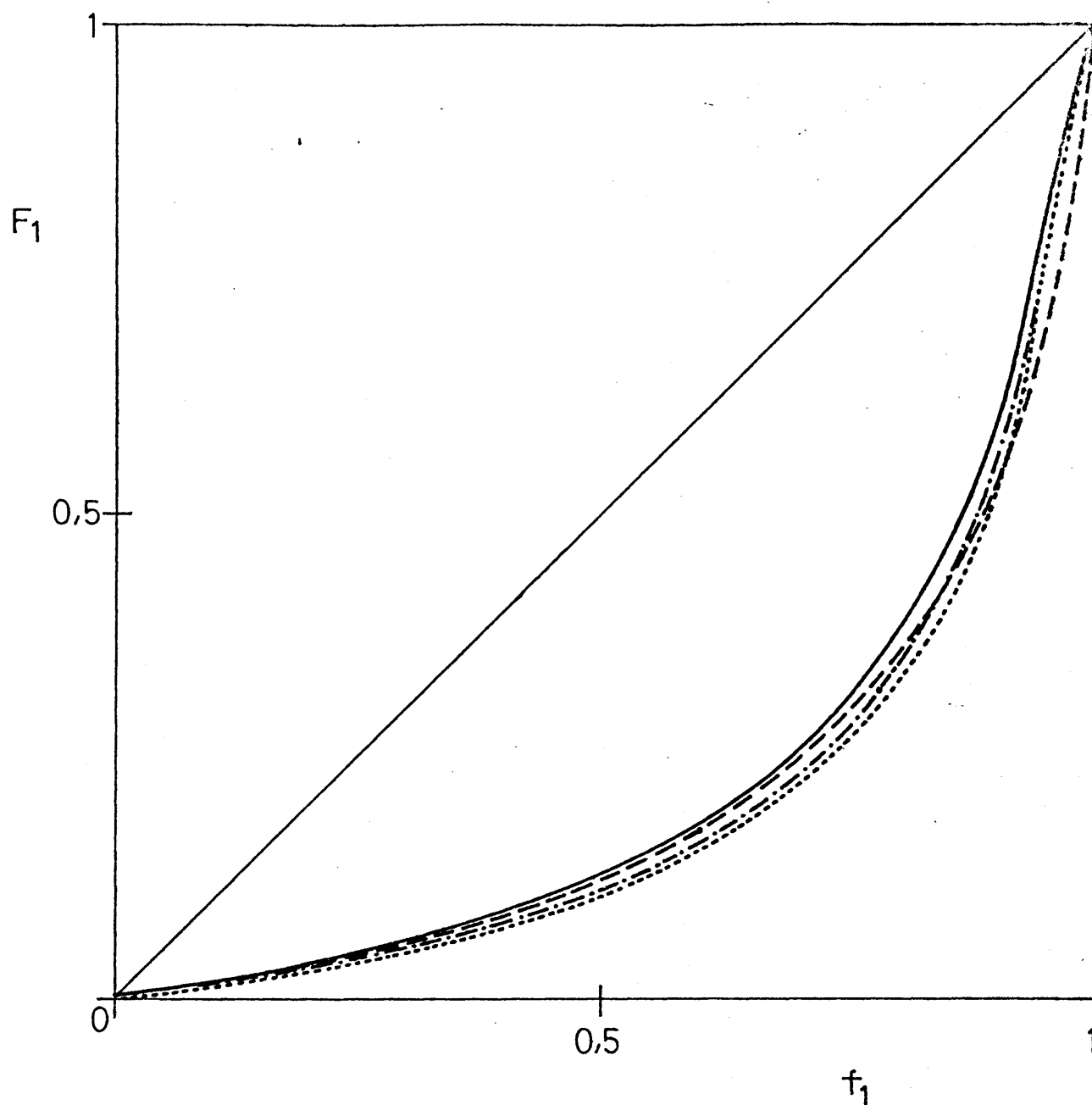


Figura 2: Diagrama de composición del copolímero (F) en función de la mezcla de monómeros (f). Copolímeros METACRILATO DE METILO (1) VINIL CETONAS (2).



- Etil-vinil-cetona
- . - . Isopropil-vinil-cetona
- Tercbutil-vinil-cetona
- · - · Fenil-vinil-cetona

Figura 3: Diagrama de composición del copolímero (F) en función de la mezcla de monómeros (f). Copolímeros ACETATO DE VINILO (1). VINIL CETONAS (2).

4. ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE VINIL-CETONAS

En anteriores apartados se ha deducido y discutido la reactividad que presentan los monómeros y radicales implicados en los diferentes sistemas de copolimerización objeto del presente estudio.

Es bien sabido, que tales reactividades están relacionadas con la estructura química, pudiéndose atribuir las diferencias encontradas a los diferentes factores estructurales que en ellos concurren, tales como los efectos de resonancia, de polaridad y estéricos.

Puesto que la serie de vinil-cetonas seleccionadas difieren solamente en el sustituyente unido al grupo carbonílico, es esta diferencia la que condiciona, a través de sus influencia sobre el doble enlace, las reactividades encontradas.

De forma clásica, a la hora de cuantificar los factores estructurales sobre la reactividad en copolimerización, se viene empleando la teoría de Alfrey-Price (47), que a partir de un simple esquema llega a relacionar las relaciones de reactividad con la reactividad específica de un monómero, determinada por el efecto de resonancia "Q" y el carácter polar del radical "e", este último proporcional

a la interacción electrostática de las cargas permanentes del sustituyente en la polarización del doble enlace. Las expresiones matemáticas de dichas relaciones en su forma exponencial, son las siguientes:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp. -e_1 (e_1 - e_2)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp. -e_2 (e_2 - e_1)$$

En la tabla IX se dan los valores Q_2 y e_2 calculados para las vinil-cetonas. Aunque de los valores obtenidos se desprende el marcado carácter conjugativo electrón-aceptor de estos monómeros, las pobres deducciones obtenidas con la aplicación del esquema Q-e, junto a la dudosa validez de dicha teoría (48), nos indujo a seguir un método de correlación analítica que nos permita cuantificar el efecto del sustituyente separando los efectos de resonancia, polar y estéricos (49, 50).

La ecuación más generalmente aceptada y empleada con este fin, es la ecuación de Taft (51, 52) que relaciona la reactividad relativa ($1/r_1$) con las constantes de polaridad σ^* y estérica (Es)

del sustituyente:

TABLA IX.

VALORES DE LOS PARAMETROS Q_2 y e_2 EN LA COPOLIMERIZACION DE VINIL-
CETONAS (M_2) CON ACRILONITRILO (M_1)

R - VK	r_2	Q_2	e_2
$\text{CH}_3^{\text{a})}$ -	$1,78^{\pm} 0,22$	0,69	0,68
C_2H_5 -	$1,30^{\pm} 0,05$	0,53	0,42
$i\text{-C}_3\text{H}_7$ -	$1,90^{\pm} 0,06$	0,79	0,60
$t\text{-C}_4\text{H}_9$ -	$1,75^{\pm} 0,17$	0,86	1,00
C_6H_5 -	$1,88^{\pm} 0,10$	0,96	0,14
$\text{H}^{\text{b})}$ -	$1,60^{\pm} 0,04$	0,85	0,73

. R = Resto alifático o aromático de la vinil-cetona, $\text{CH}_2 = \text{CH-CO-R}$

. Temperatura: 60°C

. a) Referencia (45)

. b) Referencia (46)

$$\text{Log}(1/r_1) = \rho^* \sigma^* + \delta \text{ Es}$$

Siendo ρ^* y δ constantes de reacción que representan la susceptibilidad de dicha reacción (o serie de reacciones) frente a los efectos polares y estéricos, respectivamente, del sustituyente.

De la representación gráfica de los valores de la reactividad relativa (calculados a partir de las tablas VI, VII y VIII) frente a las constantes σ^* , mostrada en la figura 4, (Tabla X), se desprende que la reactividad de las vinil-cetonas frente a los radicales vinílicos, aumenta a medida que aumenta el carácter electrón-aceptor de su sustituyente.

De la pendiente de dichas rectas se calcula el valor de la constante de reacción de susceptibilidad polar ρ^* . Dichos valores han sido:

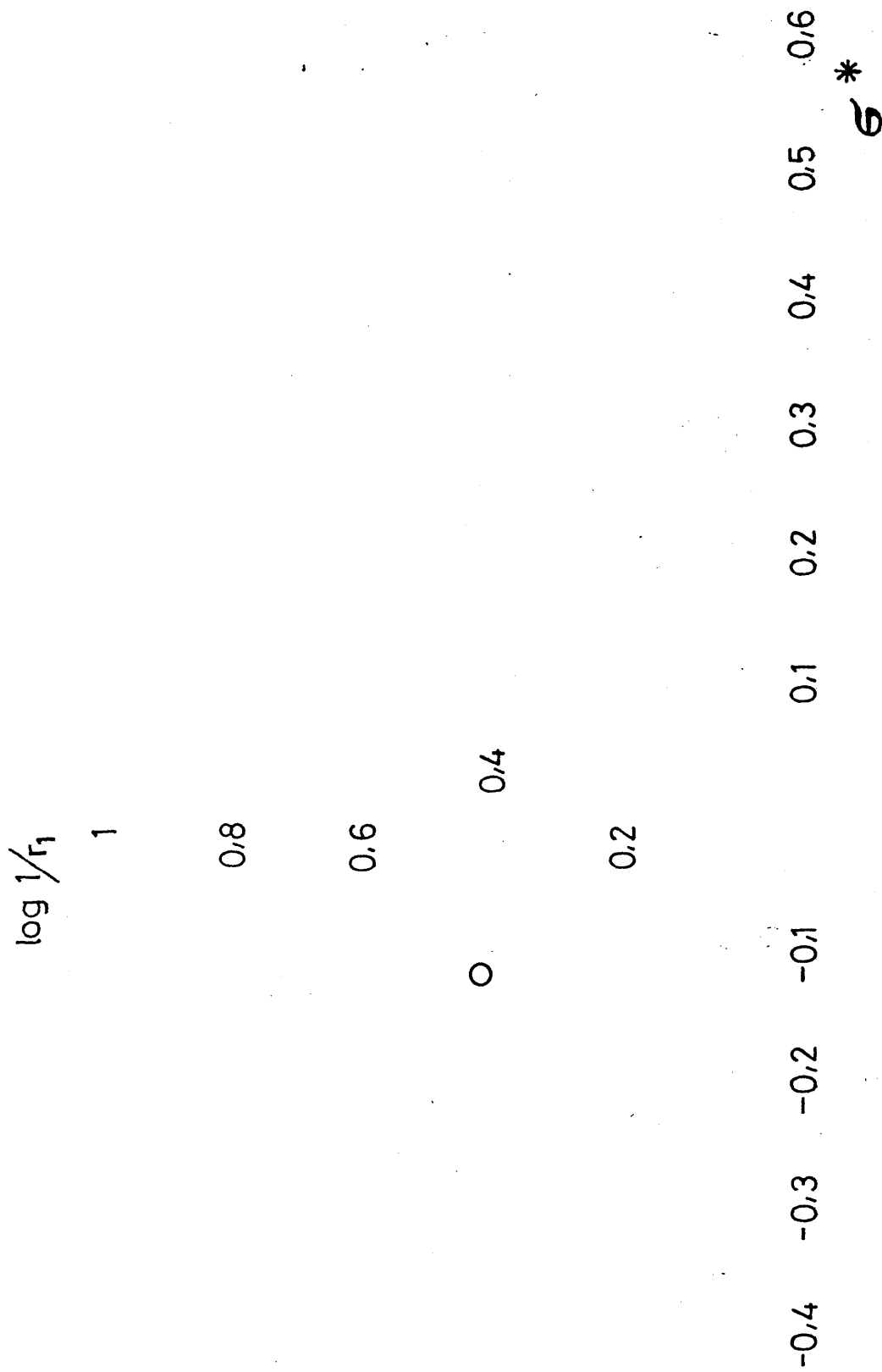


Figura 4: Relación entre $\log 1/r_1$ y las constantes σ^* de polaridad del sustituyente en vinil-
cetonas en su copolimerización con acrilonitrilo (O), metacrilato de metilo (□)
y acetato de vinilo (◇)

TABLA X.

ACRILONITRILO.

VINIL-CETONA R-VK	r_1	$1/r_1$	$\log 1/r_1$	σ^*
C_2H_5-	$0,44^+ 0,03$	2,2727	0,35655	-0,10
$i-C_3H_7-$	$0,37^+ 0,02$	2,7027	0,4318	-0,13
$t-C_4H_9-$	$0,55^+ 0,03$	1,8182	0,2596	-0,30
C_6H_5-	$0,18^+ 0,04$	5,55556	0,7447	+0,60

METACRILATO DE METILO.

VINIL-CETONA R-VK	r_1	$1/r_1$	$\log 1/r_1$	σ^*
C_2H_5-	$0,79^+ 0,03$	1,2658	0,1024	-0,10
$i-C_3H_7-$	0,81	1,2346	0,0915	-0,13
$t-C_4H_9-$	0,80	1,25	0,0969	-0,30
C_6H_5-	$0,65^+ 0,02$	1,5385	0,1871	+0,60

ACETATO DE VINILO.

VINIL-CETONA R-VK	r_1	$1/r_1$	$\log 1/r_1$	σ^*
C_2H_5-	$0,13^+ 0,02$	7,6923	0,8861	-0,10
$i-C_3H_7-$	$0,13^+ 0,01$	7,6923	0,8861	-0,13
$t-C_4H_9-$	$0,15^+ 0,04$	6,6667	0,8239	-0,30
C_6H_5-	$0,10^+ 0,02$	10	1	+0,60

- VINIL-CETONAS - ACRILONITRILLO = 0,57
 " - METRACRILATO DE METILO = 0,14
 " - ACETATO DE VINILO = 0,21

Estos valores, dependientes de la naturaleza de la reacción incluyendo condiciones tales como disolvente y temperatura, al ser positivos, indican en su valor absoluto el grado en que es facilitada la reacción de adición sobre el doble enlace al ser reducida su densidad electrónica. Así, frente al acrilonitrilo este efecto es más marcado y practicamente coincidente con el obtenido para la serie de los acrilatos ($\rho^* = 0,56$) (53).

De igual forma, de la representación gráfica de los valores $\log (1/r_1) - 0,57 \sigma^*$ frente a E_s según la anterior ecuación (figura 5), se obtienen rectas pero de pendiente cero, lo cual hace $\delta = 0$, índice de la nula influencia del efecto estérico sobre la reactividad de estos monómeros.

TABLA XI.

VINIL-CETONAS R-VK	ACRILONITRILO	METACRILATO DE METILO	ACETATO DE VINILO	E_s
	$\log 1/r_1 - 0,57 \sigma^*$	$\log 1/r_1 - 0,14 \sigma^*$	$\log 1/r_1 - 0,21 \sigma^*$	
C_2H_5-	0,414	0,1164	0,9071	-0,07
$i-C_3H_7-$	0,5059	0,1097	0,9134	-0,47
$t-C_4H_9-$	0,4306	0,1389	0,8869	-1,54
C_6H_5-	0,4027	0,1031	0,874	-2,55

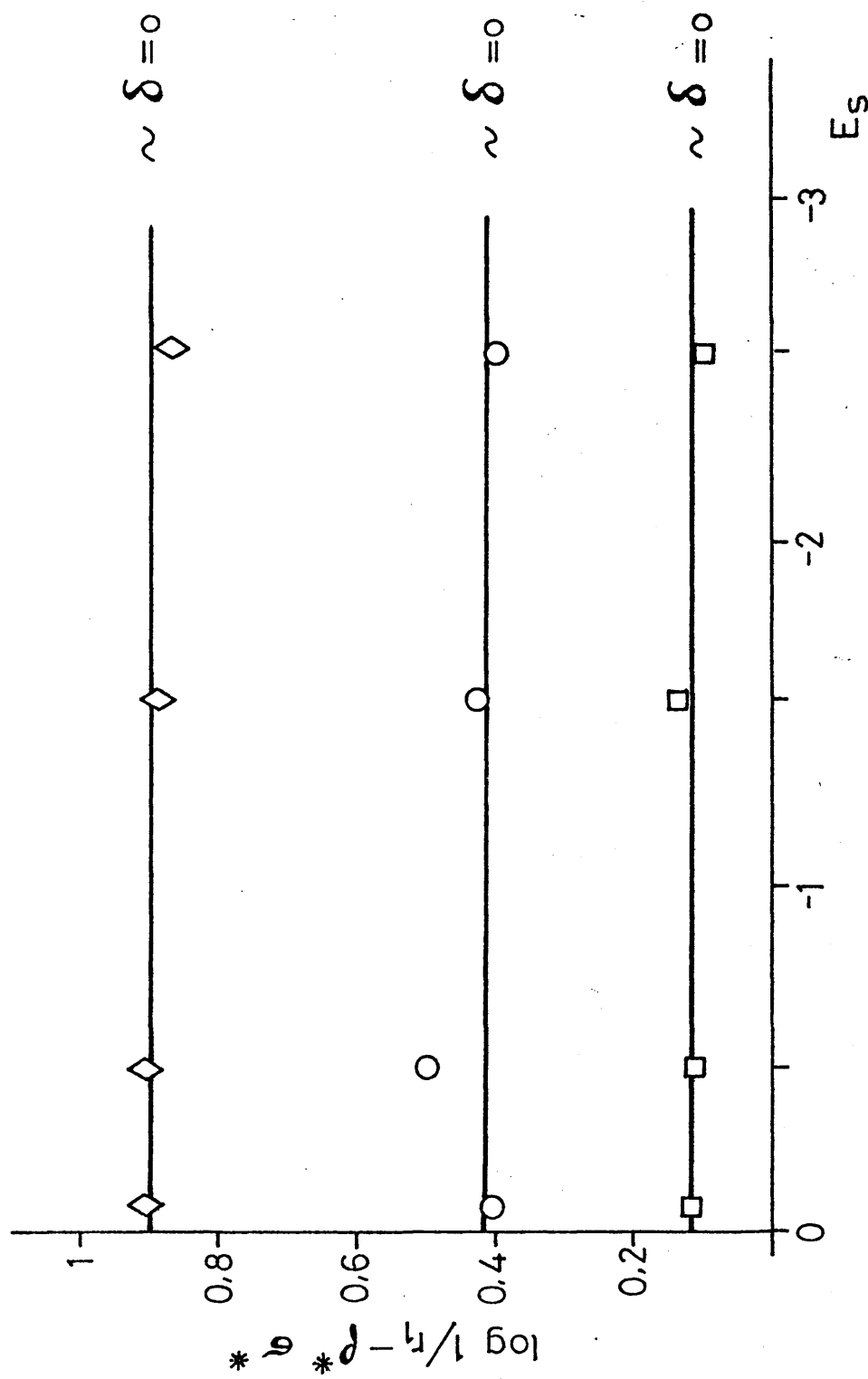


Figura 5: Relación entre $\log 1/r_1 - \rho^* \sigma^*$ y las constantes de las estéricas del sustituyente en vinil cetonas en su copolimerización con acrilonitrilo (o) metacrilato de metilo (\square) y acetato de vinilo (\diamond)

De todos los resultados anteriormente expuestos, se puede resumir pues que la reactividad de estos compuestos es independiente de los efectos de resonancia y estéricos, estando controlada su reactividad por la naturaleza polar de sus sustituyentes.

Con objeto de obtener información complementaria sobre la interacción del grupo carbonilo y el grupo vinílico, hemos calculado las diferencias de energía de la interacción $n - \pi$ para las distintas vinil-cetonas a partir de sus correspondientes espectros de ultravioleta. La posición de las bandas de absorción de los grupos vinil y carbonilo depende marcadamente de los grupos que los rodean o alrededores. Estudiando los desplazamientos de sus λ_{\max} con la introducción de diferentes sustituyentes, se puede llegar a comprender la naturaleza del efecto de los mismos, así como las interacciones entre ambos grupos.

Las diferencias de energía en la interacción $n - \pi$ han sido calculadas por la ecuación:

$$\Delta E = \nu_{\max.} (\text{banda K}) - \nu_{\max.} (\text{banda R})$$

siendo: $\nu_{\max.}(\text{banda K})$ la frecuencia en el máximo de absorción de la banda K correspondiente a la transición $N \longrightarrow V$, transición entre el orbital enlazante del estado fundamental de la molécula y

un orbital de mayor energía antienlazante ($\pi \longrightarrow \pi^*$)

$\nu_{\text{max.}}(\text{banda R})$ la frecuencia en el máximo de absorción de la banda R correspondiente a la transición $N \longrightarrow Q$ desde un orbital no enlazante a otro de energía superior ($n \longrightarrow \pi^*$)

Los máximos de absorción de la serie de vinil-cetonas estudiadas, obtenidos de sus correspondientes espectros en disolución en n-hexano, así como de los valores reseñados en la bibliografía (54, 56), se recogen en la Tabla XII junto con los valores calculados para la energía de interacción $n-\pi$. De la representación gráfica de dichos valores frente a la reactividad relativa calculada para estos monómeros en apartados anteriores (ver figura 6), se obtiene en las tres series una relación lineal para ambos parámetros, mostrando dicha relación como una disminución en dicha interacción conduce a un aumento en la reactividad de la vinil-cetona. Esta dependencia es muy acusada frente al acrilonitrilo, disminuye para el acetato de vinilo y se hace más pequeña para el metacrilato de metilo.

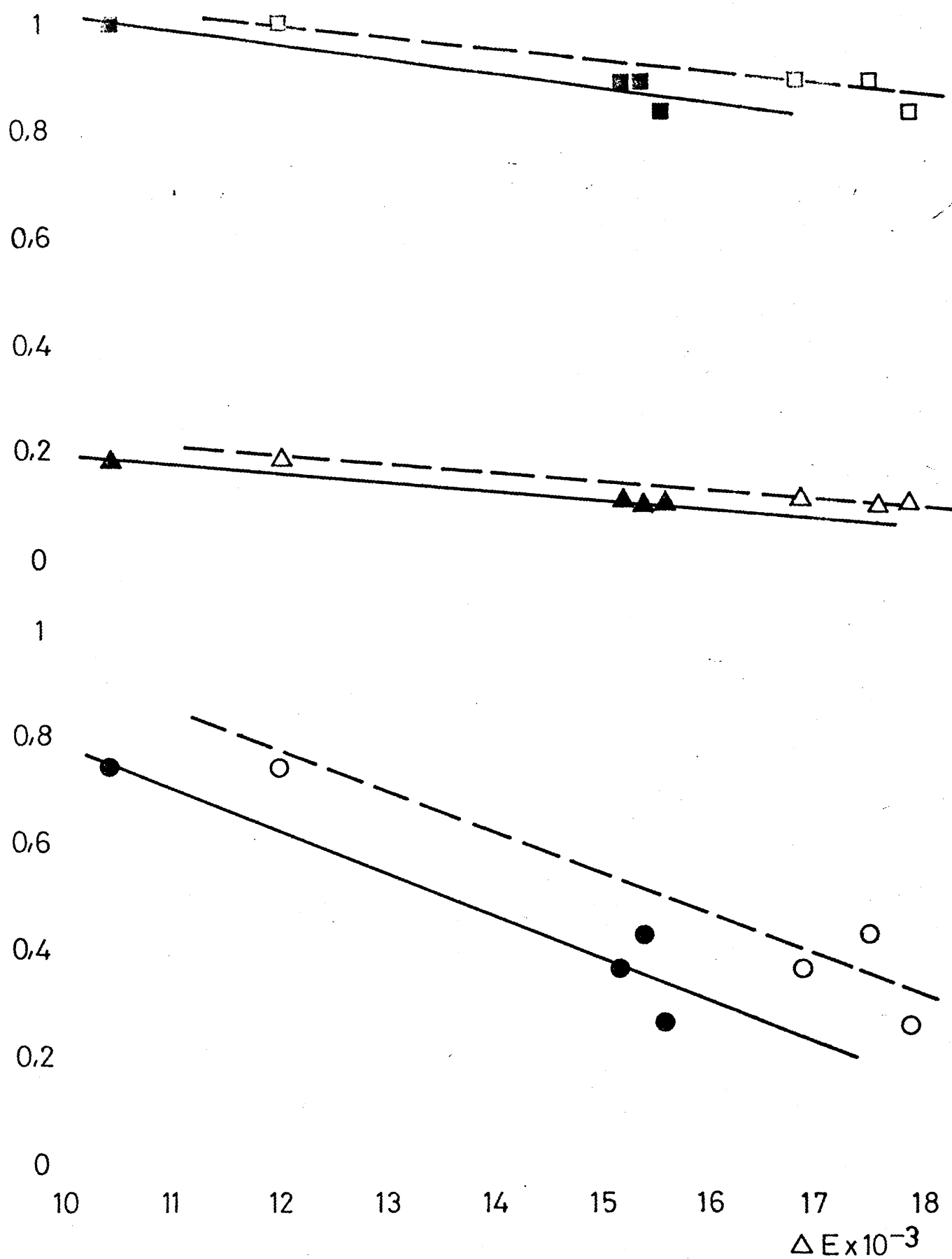


Figura 6: Relación entre reactividad y energía de interacción $n \pi$ de vinil cetonas frente a: $\circ \bullet$ acrilonitrilo; $\square \blacksquare$ acetato de vinilo y $\triangle \blacktriangle$ metacrilato de metilo.

CARACTERISTICAS DE ABSORCION EN EL ULTRAVIOLETA DE VINIL-CETONAS ($R - CO - CH = CH_2$).

67.

IV. FOTODEGRADACION

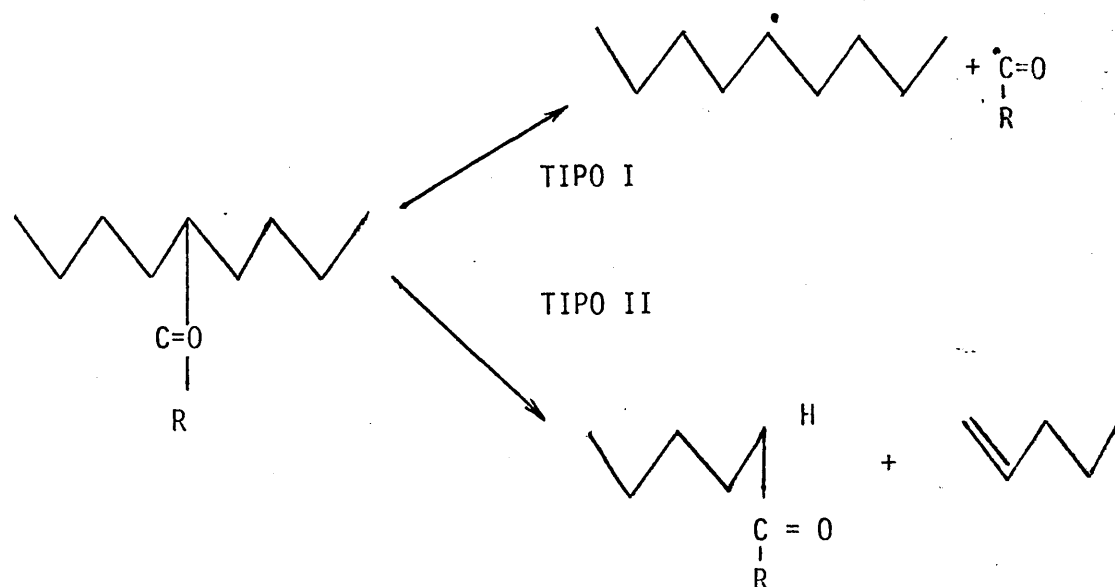
1. POLI-VINIL-CETONAS.

Aún cuando la fotólisis de algunas polivinilcetonas ha sido estudiada en detalle por varios autores, sin embargo, dichos estudios no son coincidentes en cuanto a las condiciones de experimentación empleadas, razón por la cual los resultados obtenidos no son extensivos a todas las vinilcetonas. Por ello, nos vimos obligados a llevar a cabo un estudio previo sobre su fotodegradación bajo las condiciones experimentales por nosotros seleccionadas, toda vez que para alguna de las polivinil cetonas utilizadas en el presente trabajo se carece totalmente de antecedentes en la bibliografía.

Es sabido que cuando un grupo carbonilo absorbe un cuanto de luz ultravioleta, tiene lugar un salto de un electrón localizado sobre el átomo de oxígeno a un orbital π^* , en el que el electrón se encuentra deslocalizado sobre el enlace C-O (orbital molecular antienlazante). La energía de activación de este estado excitado, puede ser emitida por un proceso fotofísico, o bien, y con gran probabilidad en este caso, ser desactivado por una reacción fotoquímica.

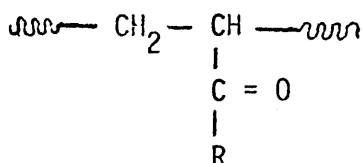
Entre las reacciones fotoquímicas anteriormente descritas, las que a su vez con mayor probabilidad tienen lugar, son: las de

escisión del grupo carbonilo con producción de dos radicales libres (reacción Norrish tipo I); y las de reagrupamiento intermolecular seguido de escisión en la cadena principal (reacción Norrish tipo II). De una manera esquemática, dichas reacciones para el caso de polímeros vinil-cetónicos se pueden representar de la siguiente forma:



Mientras que los procesos de tipo I, con pérdida del sustituyente lateral de la cadena de polímero, se traducen en una pequeña disminución de peso molecular, la ocurrencia de procesos tipo II, con rotura en la cadena principal, se traducen en una drástica reducción del peso molecular.

La polimerización de vinil cetonas conduce a la obtención de estructuras de la forma:



cuya fotoactividad estará en gran parte condicionada por la naturaleza del sustituyente (R) empleado. En el presente caso, polímeros de etil-, isopropil-, fenil- y terbutil-vinil cetonas, fueron fotodegradados en disolución de benceno y en presencia de aire, bajo idénticas condiciones de concentración, temperatura e irradiación.

La evolución del peso molecular de los polímeros con el tiempo de irradiación, fué seguida de forma indirecta por medida de la viscosidad de la disolución a distintos intervalos de tiempo mediante un viscosímetro de diseño especial unido a la célula de irradiación. Tanto el diseño del sistema de irradiación artificial, el de medida de las viscosidades, así como su manejo, se describen en el capítulo correspondiente a la Parte experimental.

A partir de los valores de viscosidad puntual obtenidos experimentalmente, es fácilmente calculable los correspondientes valores de viscosidad intrínseca mediante la ecuación de Solomon-Ciuta (57):

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}$$

Siendo $[\eta]$ = viscosidad intrínseca

η_{sp} = viscosidad específica

η_{rel} = viscosidad relativa

c = concentración de polímero en gr./dl.

Puesto que el promedio en número de escisiones de cadena por macromolécula de partida, viene dado por la relación:

$$S = \frac{\overline{M}_{no}}{\overline{M}_n} - 1$$

Siendo \overline{M}_{no} = peso molecular promedio en número del polímero de partida.

\overline{M}_n = Peso molecular promedio en número del polímero degradado.

es posible formular una función análoga considerando las viscosidades intrínsecas del polímero de partida y la de la disolución del polímero irradiado:

$$S = \frac{[\eta_0]}{[\eta]}^{1/\alpha} - 1$$

Dado que en el presente caso el valor de α es diferente de un polímero a otro, al mismo tiempo que incluso para un determinado polímero su constancia, y por lo tanto su utilidad, es dudosa cuando se lleva el proceso de degradación a límites avanzados, la expresión anterior haciendo $\alpha = 1$, puede ser utilizada como una "función empírica" del número de escisiones de cadena o roturas de enlace.

Por otro lado, puede ser empleada como expresión relativa del porcentaje de degradación, a la relación entre las viscosidades intrínsecas del polímero de partida y las del polímero degradado:

$$\% D = \frac{[\eta_0] - [\eta]}{[\eta_0]} \times 100$$

A esta expresión convencionalmente le hemos asignado el nombre de "Degradación aparente"(%D). Su límite superior es alcanzado cuando el valor de la viscosidad intrínseca de la disolución se iguala con la del disolvente.

En base a estas consideraciones, se determinó la variación de la viscosidad intrínseca experimentada por los diferentes homopo-

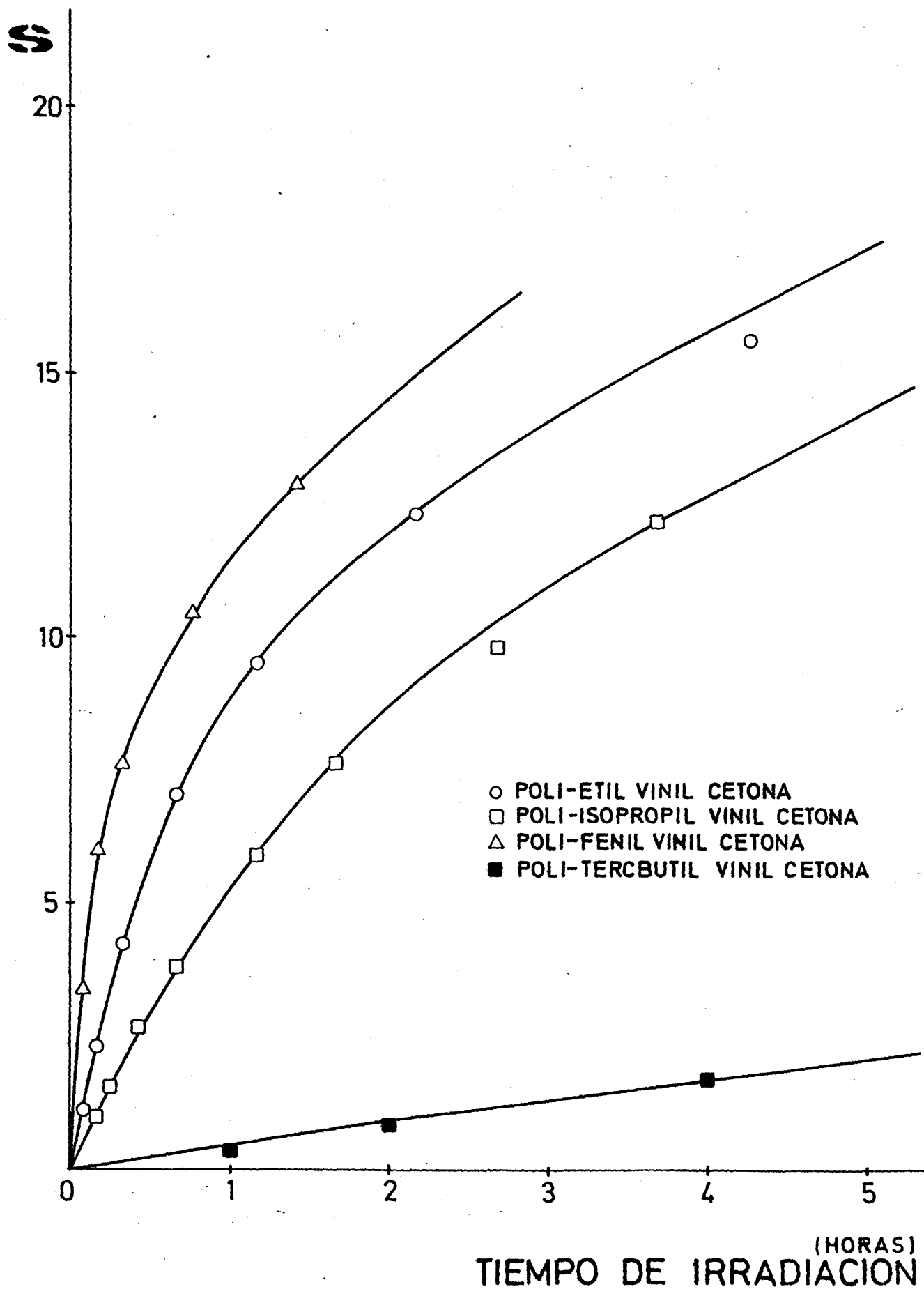


Figura 7: Variación del número de escisiones de cadena (S) en función del tiempo

límeros al ser irradiados. Los resultados obtenidos se recogen en las tablas XIII a XVI.

TABLA XIII.

FOTODEGRADACION DEL HOMOPOLIMERO ETIL VINIL CETONA EN DISOLUCION DE BENCENO.

POLIETIL-VINIL-CETONA

(conc. =0,80 gr./dl.)

<u>Tiempo de Irradiación</u>	<u>$\eta_{sp/c}$</u>	<u>$[\eta]$ (dl/gr)</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0 ^h	1,2864	1,0023	0	0,00
5'	0,5495	0,4849	51,62	1,067
10'	0,3309	0,3055	69,52	2,28
20'	0,2029	0,1929	80,75	4,196
40'	0,1300	0,1258	87,45	6,967
1 ^h 10'	0,0978	0,0953	90,49	9,517
2 ^h 10'	0,0770	0,0754	92,48	12,29
4 ^h 15'	0,0614	0,0604	93,98	15,594
6 ^h 15'	0,0468	0,0462	95,39	20,695

TABLA XIV

FOTODEGRADACION DEL HOMOPOLIMERO ISOPROPIL VINIL CETONA EN DISOLUCION
DE BENCENO

POLI-ISOPROPIL-VINIL-CETONA

(conc. = 0,80 gr/dl)

<u>Tiempo de</u> <u>Irradiación</u>	<u>η_{sp}/c</u>	<u>$[\eta]$</u> <u>dl/gr</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0 ^h	1,2146	0,9565	0	0
10'	0,5495	0,4849	49,30	0,973
15'	0,4048	0,3679	61,34	1,600
25'	0,2789	0,2605	72,77	2,672
40'	0,2092	0,1985	79,25	3,819
1 ^h 10'	0,1446	0,1394	85,43	5,862
1 ^h 40'	0,1144	0,1111	88,38	7,609
2 ^h 40'	0,0905	0,0884	90,76	9,820
3 ^h 40'	0,0724	0,0724	92,43	12,211
7 ^h 40'	0,0509	0,0503	94,74	18,016

TABLA XV

FOTODEGRADACION DEL HOMOPOLIMERO FENIL VINIL CETONA EN DISOLUCION DE BENCENO.

POLI-FENIL-VINIL-CETONA

(conc.= 0,80 gr/dl)

Tiempo de Irradiación	$\eta_{sp/c}$	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	0,6088	0,5311	0	0
5'	0,1259	0,1219	77,05	3,357
10'	0,0770	0,0754	85,80	6,044
20'	0,0624	0,0614	88,44	7,650
45'	0,0468	0,0462	91,30	10,496
1 ^h 25'	0,0385	0,0381	92,83	12,940

TABLA XVI

FOTODEGRADACION DEL HOMOPOLIMERO TERCBUTIL VINIL CETONA EN DISOLUCION DE BENCENO

POLI-TERCBUTIL-VINIL-CETONA

(conc.=0,80 gr/dl)

Tiempo de Irradiación	$\eta_{sp/c}$	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	0,2062	0,1958	0	0
1 ^h	0,1521	0,1463	25,28	0,338
2 ^h	0,1080	0,1051	46,37	0,863
4 ^h	0,0733	0,0719	63,27	1,723
7 ^h	0,0515	0,0508	74,05	2,854
10 ^h 30'	0,0426	0,0421	78,49	3,651

Puesto que la única diferencia entre estos homopolímeros radica en la naturaleza del sustituyente del grupo carbonilo, el diferente comportamiento exhibido al ser irradiados, es atribuible en principio a la influencia del sustituyente sobre los procesos de fotodegradación. De la relación entre el número de escisiones de cadena y el tiempo de irradiación, representado para las cinco primeras horas en la figura 7, se desprende el siguiente orden de degradación: fenil > etil > isopropil >> terbutil. Este orden concuerda perfectamente con el orden encontrado para los rendimientos cuánticos de reacciones tipo II en cetonas sencillas de análoga estructura, e igualmente concordantes con los obtenidos para algunas homopolivinilcetonas. (7-10, 15-23).

Los valores encontrados para la velocidad inicial, fácilmente calculables a partir de la anterior relación por la pendiente a dichas curvas en el origen de coordenadas, han sido los siguientes:

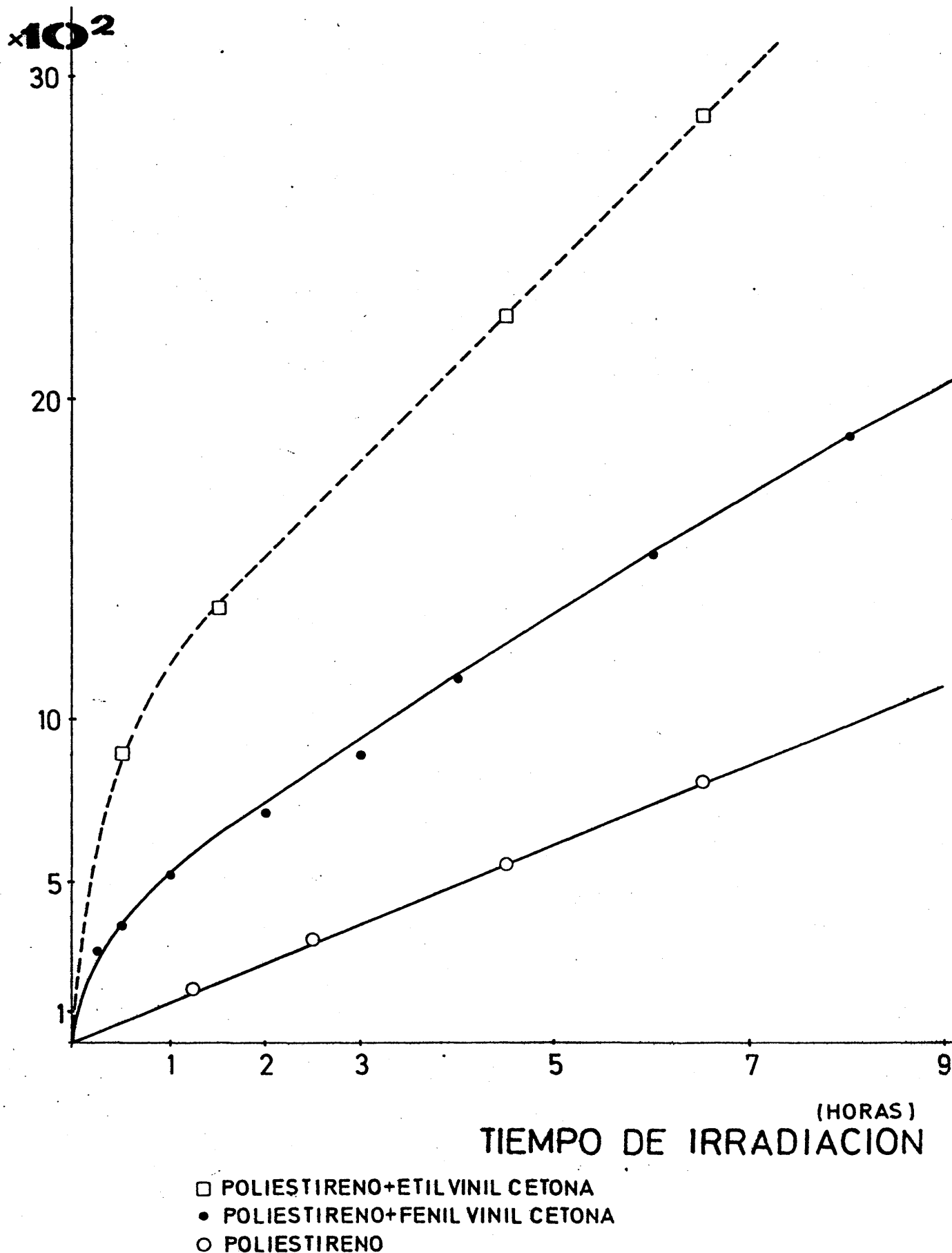
Polivinilcetona (R -)	Velocidad inicial de fotodegradación (escisiones. min ⁻¹). 10 ²
Fenil-	76,05
Etil-	27,20
Isopropil-	7,38
Terbutil-	1,01

Es de destacar, de unos polímeros a otros, la desigual pérdida de actividad mostrada a medida que avanza el tiempo de irradiación. Así, los polímeros de etil -e isopropilvinilcetona superan a los de fenil-, una vez transcurridas las primeras cinco horas de irradiación. Este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta que la participación de procesos tipo I, con rendimientos cuánticos para la etil e isopropil superiores a los de la fenil, implica la producción de radicales libres que en presencia de aire pueden dar lugar a la secuencia de reacciones del proceso de fotodegradación oxidativa, que aunque inicialmente más lento que la degradación directa tipo II, su probada eficacia y su continuo efecto permitirán alcanzar con el tiempo elevados porcentajes de degradación.

Dada la dificultad de separar definitivamente los efectos de las reacciones tipo I y tipo II, y con el objeto de confirmar si efectivamente los radicales producidos por las reacciones de fotooxidación conducen igualmente a una disminución del peso molecular del polímero, utilizamos como un indicativo de la importancia relativa de las citadas reacciones tipo I, la cantidad de escisiones de cadena que bajo irradiación inducen los correspondientes homopolímeros sobre un poliestireno con el que han sido mezclados.

En la figura 8 se muestran los resultados obtenidos al adicionar polifenilvinilcetona y polietilvinilcetona en una concen-

tración de 3×10^{-3} molar a un poliestireno comercial. Aún para los bajos contenidos empleados, es considerable el aumento de la velocidad de degradación del poliestireno en presencia de estas polivinilcetonas, al mismo tiempo que se observa una mayor fotodegradabilidad de la composición de la mezcla polietil vinilcetona/poliestireno respecto de la polifenilvinilcetona/poliestireno, relacionable con los correspondientes rendimientos cuánticos de las reacciones tipo I de los respectivos homopolímeros y que confirman de forma concluyente los anteriores supuestos.



ura 8: Influencia de diferentes homopolivinilcetonas sobre la fotodenradación inducida del oliestireno.

2. COPOLIMEROS DE METACRILATO DE METILO.

Una de las características del polimetacrilato de metilo es su elevada estabilidad frente a las radiaciones ultravioleta naturales, justificable en base a su baja absorción en dicha región del espectro. Su fotólisis ha sido ampliamente estudiada y se encuentra detalladamente descrita en la bibliografía, recientemente recopilada por Rabek y Ramby (58). De dichos estudios, se saca en conclusión que el proceso transcurre por vía radical con escisiones al azar en la cadena principal del polímero.

Además de las roturas de enlace carbono-carbono-carbono, las principales reacciones que tienen lugar de forma simultánea, son las de fotólisis de los grupos éster laterales y las de disociación de los grupos metilos. El análisis de los productos formados durante la fotodegradación, confirman la simultaneidad de ambas reacciones (59).

Especial énfasis se ha puesto en elucidar el proceso de formación de monómero durante la irradiación, habiéndose atribuido la misma a una despolimerización en cremallera que tiene lugar una vez que se producen las escisiones C-C en la cadena principal,

guardando una cierta relación la cantidad de monómero producido por cuanto de luz absorbido con la temperatura (59-62).

Las variaciones observadas en los espectros de absorción del polímero durante la fotólisis, son básicamente las correspondientes a la insaturación y a los nuevos grupos carbonilo (59,63,64).

Los estudios llevados a cabo en disolución son más restringidos que los realizados en el estado sólido. Estos trabajos, además de confirmar la naturaleza al azar del proceso degradativo, detectan una acusada dependencia de la formación de monómero con la temperatura cuando es utilizado como disolvente el 2-Cloro-etanol (65). La fotodegradación en disolución de benceno, ha demostrado una independencia del rendimiento cuántico de escisiones de cadena con la concentración de polímero (66, 67).

Tomando como referencia un polimetacrilato de metilo obtenido por vía radical, hemos seguido la evolución de su viscosidad intrínseca, porcentaje de degradación y escisiones de cadena. Estos resultados serán tomados como referencia en ulteriores apartados, en los que se describe el efecto sobre estas mismas relaciones de la composición o contenido en las diferentes vinyl cetona seleccionadas.

TABLA XVII.

FOTÓDEGRACION DEL HOMOPOLIMERO METACRILATO DE METILO EN DISOLUCION
DE BENCENO.

POLI-METACRILATO DE METILO.

(conc. = 0,80 gr/ dl)

<u>Tiempo de</u> <u>Irradiación</u>	<u>η_{sp}/C</u>	<u>$[\eta]$</u> <u>(dl/gr)</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0 ^h	1,0859	0,8723	0,00	0,00
10'	1,0773	0,8665	0,66	0,0067
20'	1,0704	0,8619	1,19	0,012
30'	1,0652	0,8585	1,58	0,016
1 ^h	1,0419	0,8428	3,38	0,035
2 ^h 30'	1,0281	0,8335	4,45	0,0465
3 ^h 30'	1,0250	0,8150	6,56	0,070
5 ^h	1,0210	0,8100	7,14	0,077

A). Copolímeros Metacrilato de Metilo-Etil-Vinil-Cetona.

En base a los resultados obtenidos anteriormente y descritos en el capítulo de Copolimerización, se sintetizaron toda una gama de nuevos copolímeros con composición variable en Etil-Vinil-Cetona. Se seleccionaron cinco copolímeros dentro del intervalo comprendido entre el 1 y el 65% en contenido de la mencionada cetona, que fueron irradiados en disolución de benceno bajo condiciones standar. Los resultados obtenidos se recogen en la table XVIII, y su representación gráfica para las cinco primeras horas de irradiación en la figura 9.

Tomando como referencia el homopolímero de metacrilato de metilo, es de destacar la elevada disminución inicial de la viscosidad de estas disoluciones al ser irradiadas. Los diferentes valores de la viscosidad de partida son una consecuencia lógica de su diferente composición y peso molecular, razón por la cual y a efectos comparativos, dichos valores fueron transformados en porcentajes de degradación y escisiones de cadena.

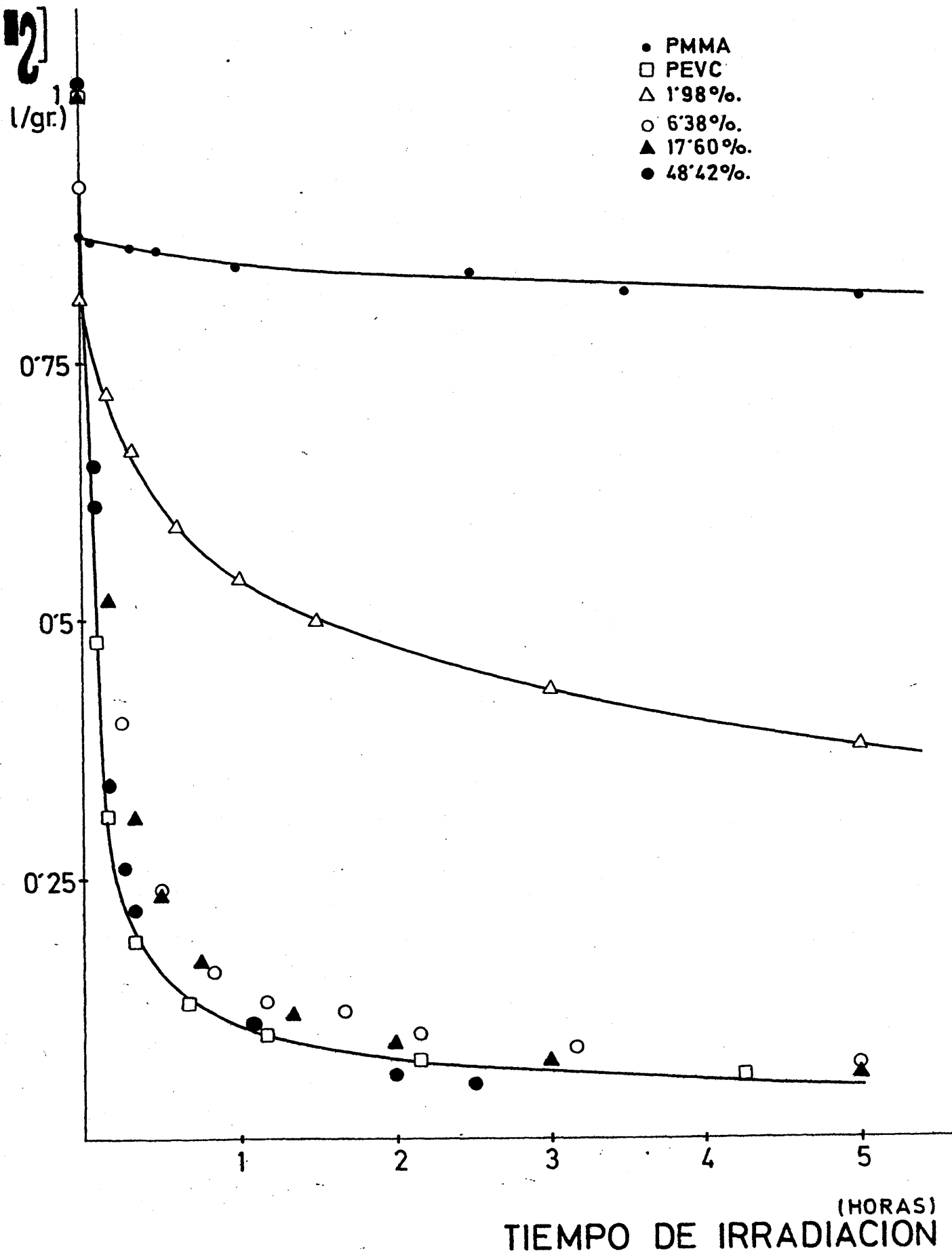


Figura 9: Variación de la viscosidad intrínseca η en función del tiempo de irradiación para diferentes composiciones en Etil-vinil-cetona.

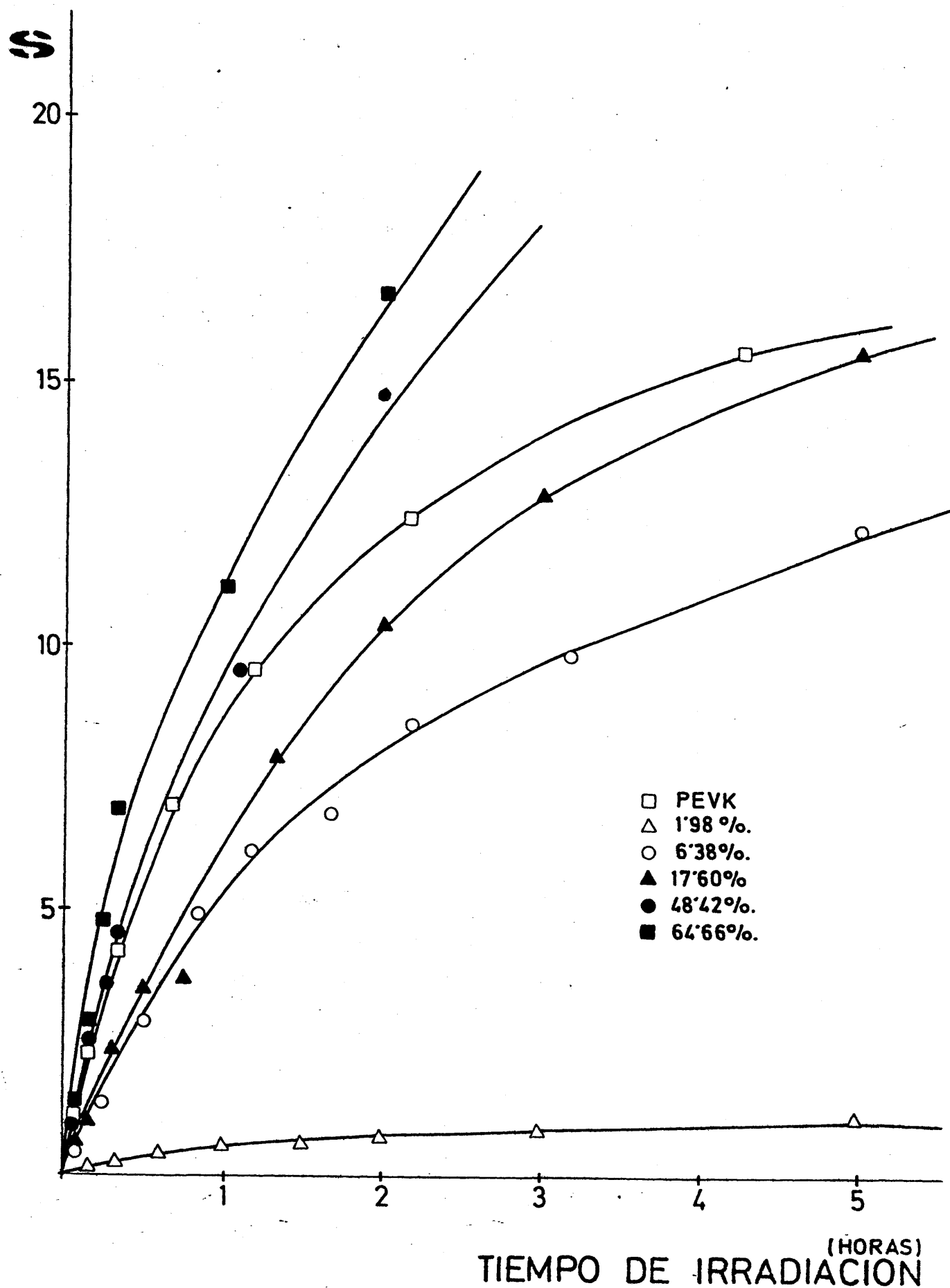


Figura 10: Variación del número de escisiones de cadena (S) en función del tiempo de irradiación para diferentes composiciones en Etil-vinil-cetona.

TABLA XVIII.

FOTODEGRADACION DE COPOLIMEROS DE METACRILATO DE METILO ETIL-
VINIL-CETONA EN DISOLUCION DE BENCENO.

COPOLIMERO 1: 1,98 % en Etil-vinil-cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 27,78

Tiempo de Irradiación	$\eta_{sp/C}$	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	0,9903	0,8078	0,00	0,00
10'	0,8606	0,7173	11,20	0,126
20'	0,7763	0,6566	18,71	0,230
36"	0,6860	0,5898	26,98	0,370
1 ^h	0,6181	0,5382	33,37	0,501
1 ^h 30'	0,5631	0,4956	39,88	0,630
2 ^h	0,5244	0,4650	42,43	0,737
3 ^h	0,4866	0,4348	46,17	0,858
5 ^h	0,4213	0,3815	52,77	1,117
8 ^h	0,3542	0,3254	59,71	1,482

COPOLIMERO 2: 6,37% en Etil-vinil-Cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 27,17

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	1,1615	0,9221	0,00	0,000
5'	0,7677	0,6504	29,46	0,418
15'	0,4436	0,3999	56,63	1,306
30'	0,2536	0,2382	74,16	2,870
50'	0,1642	0,1575	82,91	4,855
1 ^h 10'	0,1350	0,1304	85,85	6,070
1 ^h 40'	0,1176	0,1186	87,13	6,775
2 ^h 10'	0,0997	0,0972	89,45	8,487
3 ^h 10'	0,0877	0,0857	90,70	9,760
5 ^h	0,0713	0,0700	92,40	12,173
8 ^h	0,0619	0,0609	93,39	14,140

COPOLIMERO 3: 17,60% en Etil-vinil-cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 41,04

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	1,3635	1,0507	0,00	0,000
5'	0,7668	0,6497	38,16	0,617
10'	0,5923	0,5183	50,67	1,027
20'	0,3344	0,3085	70,63	2,406
30'	0,2502	0,2352	77,61	3,467
45'	0,2373	0,2237	78,70	3,697
1 ^h 20'	0,1212	0,1175	88,81	7,942
2 ^h	0,0946	0,0923	91,21	10,384
3 ^h	0,0873	0,0758	92,78	12,860
5 ^h	0,0645	0,0634	93,96	15,570
8 ^h	0,0593	0,0584	94,44	16,990

COPOLIMERO 4: 48,42% en Etil-vinil-cetona

Concentración = 0,72 gr/dl

% Conversión = 5,91

<u>Tiempo de Irradiación</u>	<u>η_{sp}/C</u>	<u>$[\eta]$ (dl/gr)</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0 ^h	1,5537	1,1913	0,00	0,000
5'	0,7065	0,6132	48,52	0,943
11'	0,3725	0,3436	71,15	2,467
16'	0,2758	0,2594	78,22	3,592
20'	0,2275	0,2161	81,86	4,513
1 ^h 5'	0,1165	0,1134	90,48	9,505
2 ^h	0,0637	0,0628	94,72	17,9700
2 ^h 30'	0,0490	0,0489	95,89	23,360

COPOLIMERO 5: 64,66% en Etil-vinil-cetona

Concentración = 0,63 gr/dl

% Conversión = 6,28

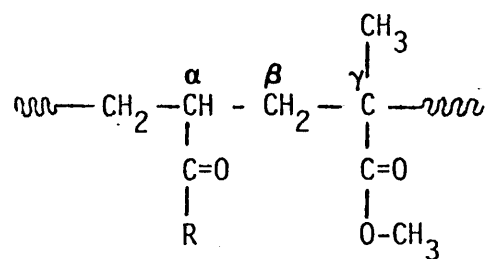
Tiempo de Irradiación	$\eta_{sp/C}$	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	1,6047	1,2555	0,00	0,000
5'	0,5849	0,5256	58,13	1,389
10'	0,3467	0,3243	74,16	2,870
15'	0,2256	0,2158	82,81	4,818
20'	0,1651	0,1597	87,27	6,862
1 ^h	0,1058	0,1036	91,74	11,120
2 ^h	0,0718	0,0708	94,36	16,733
2 ^h 30'	0,0567	0,0560	95,53	21,420

De la representación gráfica de estas nuevas relaciones (figura 10) se desprende que contenidos en cetona del orden del dos por ciento muestran ya elevados porcentajes de degradación aparente, alcanzándose velocidades de degradación similares y próximas a la obtenida para la poli-etil-vinil-cetona, una vez sobrepasado el siete por ciento de composición.

A partir de estas relaciones, hemos calculado la "velocidad inicial aparente" de degradación por la tangente a estas curvas en el origen de coordenadas. Se ha utilizado el método gráfico y el de aproximación polinómica por mínimos cuadrados. Los resultados obtenidos para las diferentes composiciones ensayadas se dan en la tabla XIX, figura 11. La disminución de actividad, apreciable a partir de aproximadamente el diez por ciento en contenido en cetona, es atribuible a la acumulación de encadenamientos de dichas unidades en el copolímero a medida que aumentamos la proporción del monómero cetánico en la alimentación, lo cual implica que las escisiones de cadena dan lugar a fragmentos que se diferencian en una o pocas unidades monoméricas con un débil reflejo sobre la viscosidad.

Sorprendentemente, la elevada fotodegradabilidad mostrada a bajos contenidos, es en principio contradictoria con la predicha, teniendo en cuenta que al ser utilizados bajos contenidos en

cetona, estas unidades estarán preferentemente encadenadas a unidades de metacrilato:



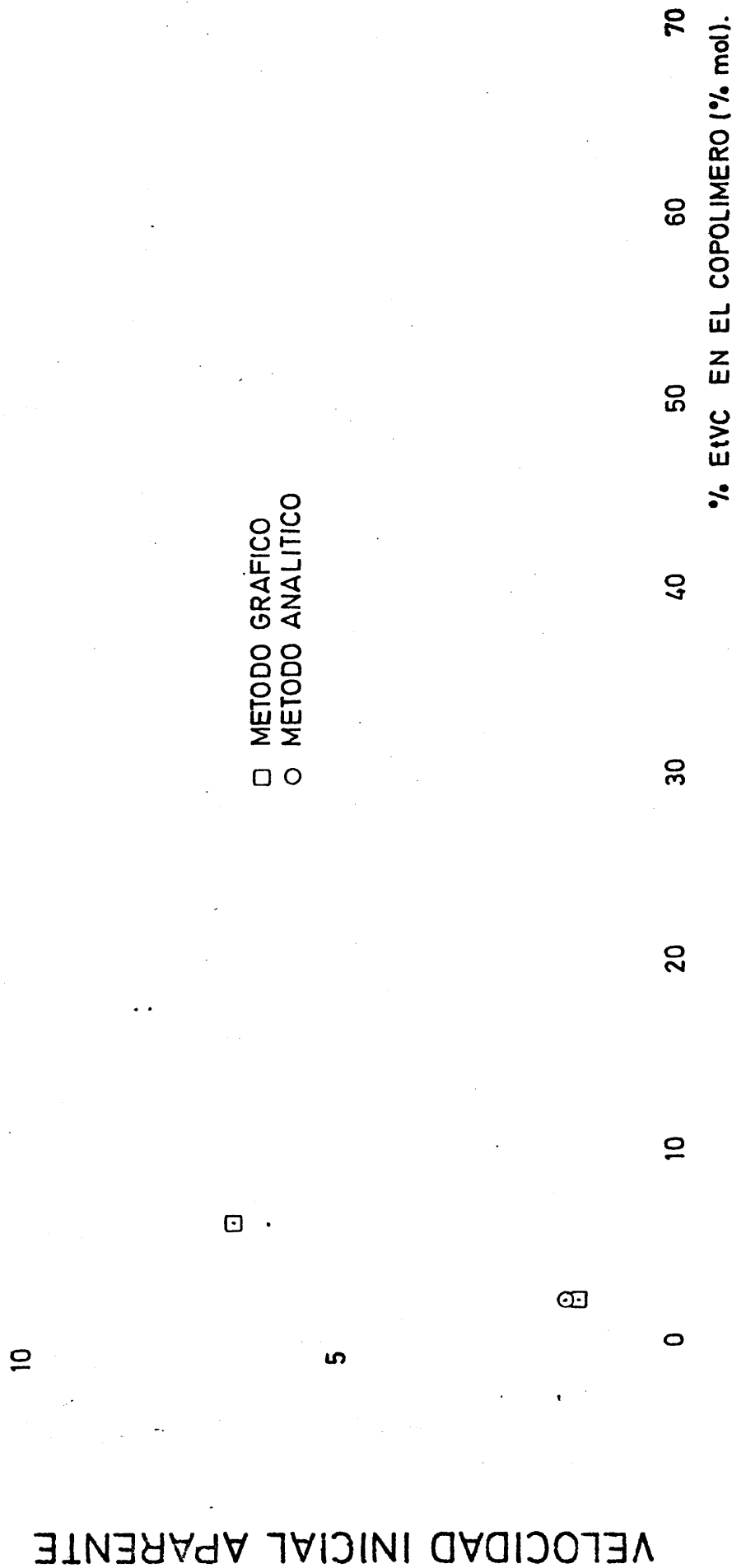


Figura 11: Variación de la velocidad inicial aparente de degradación con el contenido en Etil-vinil-cetona en el copolímero.

TABLA XIX.

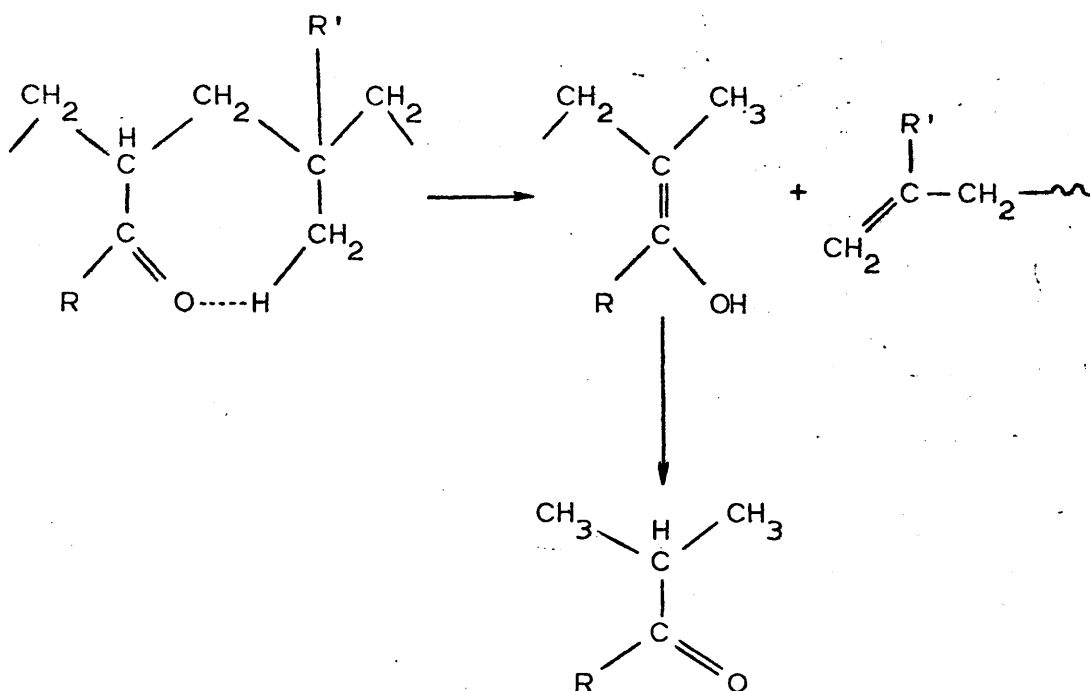
VELOCIDAD INICIAL APARENTE DE DEGRADACION PARA LOS COPOLIMEROS DE
METACRILATO DE METILO Y ETIL-VINIL-CETONA.

<u>COPOLIMERO N°</u>	<u>CONVERSION (%)</u>	<u>COMPOSICIONES (% EtVK)</u>	<u>VELOCIDAD</u>	
			<u>M.GRAFICO (% D/min.)</u>	<u>M.ANALITICO (% D/min.)</u>
1	27,78	1,98	1,12	1,24
2	27,17	6,37	6,6	6,05
3	41,04	17,60	8,0	8,12
4	5,91	48,42	10,68	10,85
5	6,28	64,66	13,33	12,71

La no existencia, para este tipo de estructuras, de hidrógeno en el carbono en γ respecto al grupo carbonilo de la vinil cetona, en principio elimina la posibilidad de que procesos de escisión tipo II tengan lugar por la vía clásica, ya que la rotura de enlace entre el carbono en α y el carbono en β ocurre como resultado de la abstracción previa del hidrógeno del carbono en γ por el grupo carbonilo excitado ($n-\pi^*$), tal y como se ha demostrado ampliamente en la fotólisis de cetonas.

El otro tipo de escisiones, Norrish tipo I, que transcurre independientemente del anterior, con rotura de enlace en el sustituyente lateral y no en la cadena principal, se traduce en una ligerísima disminución en el peso molecular y por lo tanto y en principio, tampoco será el responsable directo de la elevada fotodegradabilidad inicial obtenida.

Amerik y Guillet (25), han propuesto para aquellas cetonas sin hidrógeno en el carbono en γ , un mecanismo particular de escisión a partir de un compuesto cíclico de siete miembros:



Es mecanismo, sin un claro soporte experimental, es difícilmente admisible a nuestro criterio como única explicación, ya que es perfectamente factible y con más fundamento el que los radicales producidos en las reacciones tipo I en presencia de oxígeno puedan dar lugar a un proceso de fotodegradación oxidativa, cuya ocurrencia ha sido ampliamente comprobada en los polímeros convencionales, en los que la presencia de grupos carbonilo como impureza, aún en concentraciones del orden de trazas, desencadenan la secuencia típica de los procesos fotodegradativos.

Aunque este supuesto proceso de fotodegradación oxidativa es más lento que los procesos de degradación que siguen un me-

canismo tipo II, sin embargo, el relativamente alto porcentaje de grupos $C=O$ presentes y por consiguiente la elevada concentración de radicales, no descarta esta posibilidad. En apartados posteriores se describen experiencias encaminadas a confirmar esta hipótesis, ya comprobada en el caso de los homopolímeros.

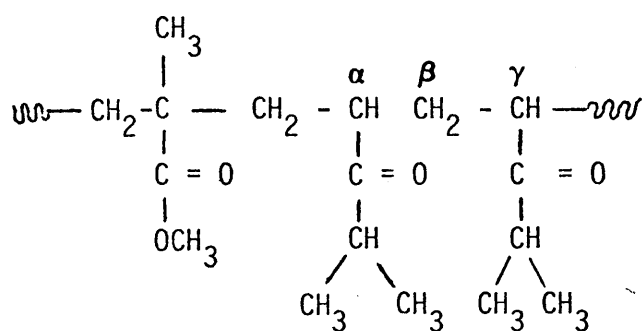
Para mayores contenidos en etilvinilcetona, la probabilidad de encadenamientos de este monómero consigo mismo aumenta, aumentando la posibilidad de que ocurran escisiones tipo II al existir hidrógenos en el carbono en γ .

B. Copolímeros Metacrilato de Metilo-Isopropil Vinil Cetona.

Los resultados obtenidos para este par, muestran una tendencia muy similar a la observada para los copolímeros con etilvinil cetona. (Ver tabla XX). Es de destacar para bajos contenidos es isopropil-vinil-cetona (1,18%), las elevadas velocidades de degradación alcanzadas comparadas con las de los copolímeros con altos contenidos en esta vinil-cetona (39,25%), como podemos comprobar en la figura 12.

Aún cuando este comonómero da lugar a unas mayores "velo-

cidades iniciales aparentes de degradación" para contenidos inferiores al diez por ciento (figura 13), las velocidades obtenidas para mayores porcentajes son del mismo orden que para la etilvinil-cetona. La diferencia encontrada es, a nuestro criterio, más bien atribuible a la diferente distribución de los monómeros en el copolímero, que a una diferencia de reactividad. Así, de los valores de las relaciones de reactividad de este par, se desprende la mayor tendencia de la isopropil-vinil-cetona a reaccionar con el radical de su propia estructura que con el de metacrilato de metilo. Esto condiciona una mayor probabilidad de encadenamiento entre unidades vinil-cetona:



susceptibles de producir reacciones de escisión de Norrish tipo II, al existir hidrógeno en el carbono en γ .

S

20

15

10

5

- 1'18%
- 9'16%
- △ 15'62%
- ▲ 39'25%
- PMMA

1

2

3

4

5

(HORAS)

TIEMPO DE IRRADIACION

Figura 12: Variación del número de escisiones de cadenas (S) en función del tiempo de irradiación para diferentes composiciones en isopropil vinil cetona.

TABLA XX.

FOTODEGRADACION DE COPOLIMEROS DE METACRILATO DE METILO-ISOPROPIL
VINIL CETONA EN DISOLUCION DE BENCENO.

COPOLIMERO 1: 1,18% en Isopropil-vinil-cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 22,53

Tiempo de Irradiación	$\eta_{sp/C}$	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	1,5333	0,9168	0,00	0,000
10'	0,4437	0,3999	56,38	1,293
20'	0,3358	0,3097	66,21	1,960
37'	0,2262	0,2138	76,67	3,288
50'	0,2055	0,1952	78,70	3,697
1 ^h 10'	0,1813	0,1732	81,10	4,293
1 ^h 40'	0,1571	0,1509	83,54	5,076
2 ^h 40'	0,1407	0,1357	85,19	5,756
3 ^h	0,1355	0,1309	85,72	6,004
5 ^h	0,1165	0,1131	87,66	7,106

COPOLIMERO 2: 9,16% en Isopropil-vinil-cetona.

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión - 27,60

Tiempo de Irradiación	$\eta_{sp/C}$	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	1,2466	0,9770	0,00	0,000
5'	0,8313	0,6964	28,72	0,403
15'	0,5528	0,4875	50,10	1,004
30'	0,2880	0,2684	72,52	2,640
50'	0,1685	0,1615	83,46	5,050
1 ^h 20'	0,1238	0,1199	87,72	7,148
2 ^h	0,0971	0,0947	90,30	9,317
3 ^h	0,0834	0,0816	91,64	10,973
5 ^h	0,0731	0,0717	92,66	12,628
8 ^h	0,0688	0,0676	93,08	13,453

COPOLIMERO 3: 15,62% en Isopropil-vinil-cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 33,18

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	1,4400	1,0977	0,00	0,000
5'	0,8932	0,7404	32,54	0,483
15'	0,3680	0,3370	69,29	2,257
30'	0,1934	0,1843	83,21	4,956
50'	0,1315	0,1272	88,41	7,630
1 ^h 20'	0,0971	0,0947	91,37	10,591
2 ^h	0,0808	0,0791	92,79	12,877
3 ^h	0,0688	0,0676	93,84	15,238
5 ^h	0,0610	0,0600	94,53	17,295
8 ^h	0,0567	0,0559	94,90	18,637

COPOLIMERO 4: 39,25% en Isopropil-vinil-cetona

Concentración = 0,4370 gr/dl

% Conversión = 3,10

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	1,0232	0,9012	0,00	0,000
5'	0,4412	0,4157	53,87	1,168
10'	0,3052	0,2926	67,53	2,080
15'	0,2404	0,2324	74,21	2,878
20'	0,2246	0,2176	75,85	3,142
25'	0,2024	0,1967	78,17	3,582
35'	0,1660	0,1622	82,00	4,556
45'	0,1502	0,1471	83,67	5,126
1 ^h	0,1265	0,1243	86,20	6,250
1 ^h 30'	0,1044	0,1028	88,59	7,767
2 ^h 2'	0,0980	0,0967	89,26	8,320
3 ^h 4'	0,0790	0,0782	91,32	10,524

CD/min.

VELOCIDAD INICIAL APARENTE

10

5

0

10

20

30

40

% IVC EN EL COPOLIMERO (% mol).

○

○

Figura 13: Variación de la velocidad inicial aparente de degradación con el contenido en Isopropil vinil cetona en el copolímero.

TABLA XXI.

VELOCIDAD INICIAL APARENTE DE DEGRADACION PARA LOS COPOLIMEROS DE
METACRILATO DE METILO E ISOPROPIL-VINIL-CETONA.

<u>COPOLIMERO</u> <u>Nº</u>	<u>CONVERSION</u> <u>(%)</u>	<u>COMPOSICION</u> <u>(% IVK)</u>	<u>VELOCIDAD</u>	
			<u>M.GRAFICO</u> <u>(% D/min.)</u>	<u>M.ANALITICO</u> <u>(% D/min.)</u>
1	22,53	1,18	-	6,008
2	27,60	9,16	-	7,730
3	33,18	15,62	6,65	8,066
4	3,10	39,25	12,00	12,27

C) Copolímeros Metacrilato de Metilo-Fenil Vinil Cetona.

En forma idéntica a cetona anteriores, se siguió la cinética de degradación para la serie de copolímeros Metacrilato de metilo - Fenil vinil cetona seleccionados. Los valores obtenidos, muestran una proporcionalidad entre el aumento del contenido en esta vinil-cetona y la disminución de viscosidad y escisiones de cadena, tal y como se puede comprobar en las figuras 14 y 15 respectivamente, dentro de las primeras cinco horas de irradiación (Tabla XXII).

Todo ello se refleja consecuentemente, en una mayor proporcionalidad entre la velocidad inicial aparente de degradación y el contenido en vinil-cetona que en casos anteriores (Figura 16). Aún cuando la naturaleza electronegativa del grupo fenilo se traduce en un incremento de la velocidad de reacciones tipo Norrish II, en el presente caso la velocidad de degradación es inferior a la de las alquil-vinil-cetonas estudiadas anteriormente para bajos contenidos; contenidos a los cuales este tipo de procesos está limitado por la ausencia de hidrógenos en el carbono en γ . Por el contrario, para mayores contenidos en fenil la velocidad inicial es superior a las observadas en los otros copolímeros para dichas concentraciones, y en perfecta concordancia con lo expuesto anteriormente, ya que al

aumentar la proporción del comonómero cetónico, aumenta la probabilidad de encadenamientos vinil-cetona - vinil-cetona, y por tanto las reacciones tipo II no se ven impedidas al existir en este caso hidrógeno sobre el carbono en γ respecto del grupo carbonilo.

2
dl/gr.)

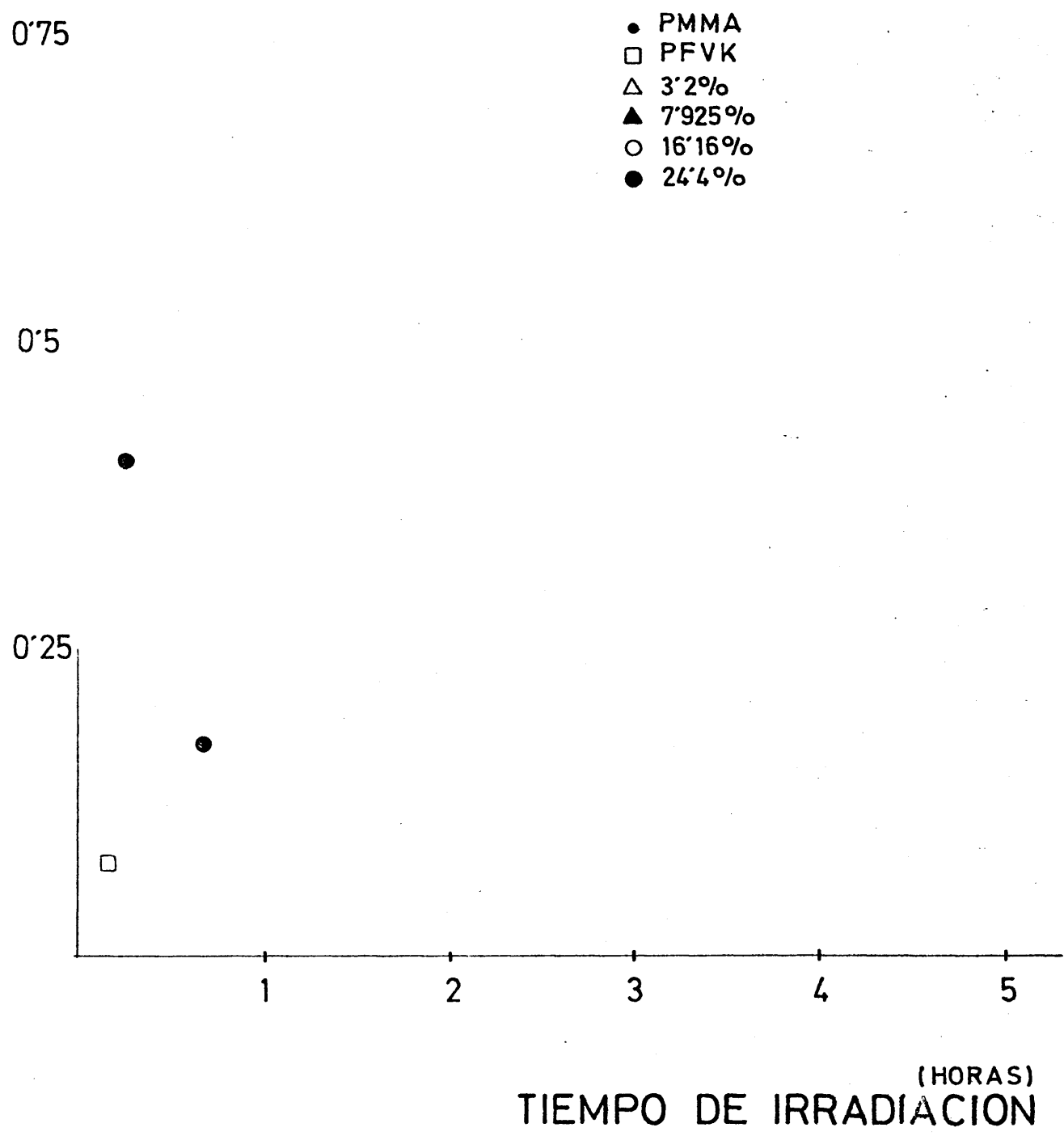


Figura 14: Variación de la viscosidad intrínseca η en función del tiempo de irradiación para diferentes composiciones en Fenil-vinil-cetona.

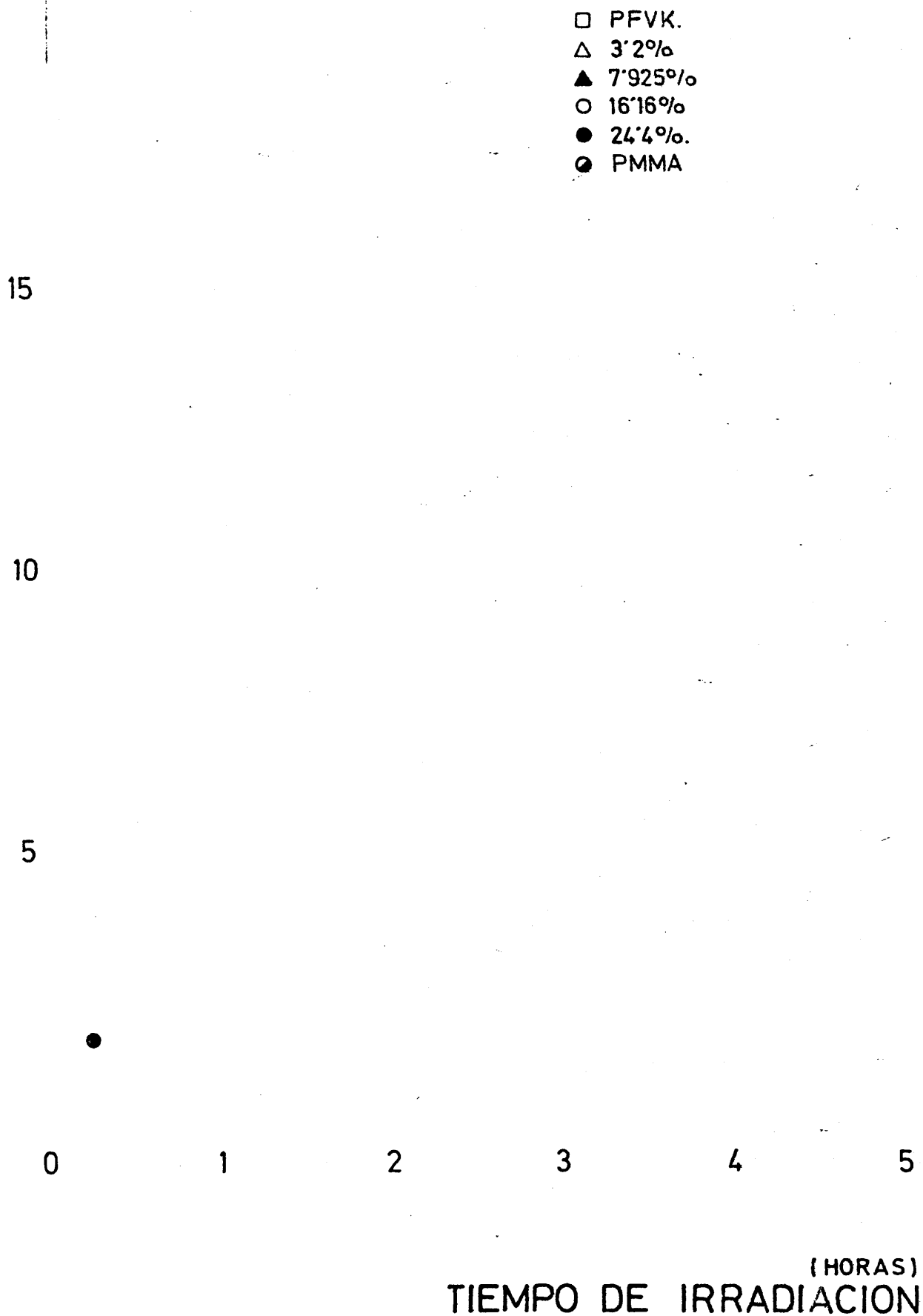


Figura 15: Variación del número de escisiones de cadena (S) en función del tiempo de irradiación para diferentes composiciones en Fenil-vinil-cetona.

TABLA XXII.FOTODEGRACION DE COPOLIMEROS DE METACRILATO DE METILO-FENIL VINILCETONA EN DISOLUCION DE BENCENO.COPOLIMERO 1: 3,2% en Fenil-vinil-cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 6,06

<u>Tiempo de Irradiación</u>	<u>η_{sp}/C</u>	<u>$[\eta]$ dl/gr</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0 ^h	1,3377	1,0346	0,00	0,000
5'	1,2225	0,9616	7,05	0,076
24'	0,7961	0,6710	35,14	0,542
55'	0,6413	0,5560	46,25	0,861
1 ^h 30'	0,5416	0,4786	53,74	1,162
2 ^h 30'	0,4539	0,4083	60,53	1,534
4 ^h	0,3868	0,3529	65,89	1,932
5 ^h	0,3559	0,3268	68,41	2,166
8 ^h 10'	0,3103	0,2878	72,18	2,595

COPOLIMERO 2: 7,925% en Fenil-vinil-cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 18,91

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	1,1472	0,9127	0,00	0,000
5'	0,8941	0,7409	18,82	0,232
10'	0,7585	0,6436	29,48	0,418
15'	0,6798	0,5852	35,88	0,560
20'	0,6254	0,5438	40,41	0,678
30'	0,5451	0,4814	47,25	0,896
40'	0,5010	0,4464	51,09	1,045
50'	0,4613	0,4143	54,60	1,203
1 ^h 20'	0,3930	0,3580	60,77	1,549
2 ^h	0,3378	0,3114	64,78	1,931
2 ^h 30'	0,3084	0,2862	68,64	2,189
4 ^h 30'	0,2505	0,2355	74,19	2,876

COPOLIMERO 3: 16,16% en Fenil-vinil-cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 22,86

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	0,9993	0,8140	0,00	0,000
1 ^h	0,1099	0,1068	86,87	6,622
1 ^h 30'	0,0934	0,0912	88,79	7,925
2 ^h	0,0848	0,829	89,81	8,819
2 ^h 40'	0,0796	0,0780	90,41	9,440
3 ^h 10'	0,0779	0,0763	90,62	9,668
4 ^h 40'	0,0727	0,0713	91,24	10,417
6 ^h 40'	0,0683	0,0671	91,75	11,131
8 ^h 10'	0,0675	0,0663	91,85	11,278

COPOLIMERO 4: 24,4% en Fenil-vinil-cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 16,65

Tiempo de Irradiación	$\eta_{sp/C}$	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	1,2681	0,9907	0,00	0,000
5'	0,4599	0,4132	58,29	1,398
15'	0,4410	0,3977	59,85	1,491
40'	0,1762	0,1686	82,98	4,876
1 ^h 10'	0,1565	0,1504	84,81	5,587
2 ^h	0,1341	0,1296	86,91	6,644
3 ^h 15'	0,1135	0,1102	88,87	7,990
5 ^h	0,1014	0,0988	90,02	9,027
8 ^h 5'	0,0911	0,0890	91,01	10,131

COPOLIMERO 5: 31,54% en Fenil-vinil-cetona

Concentración = 0,60 gr/dl

% Conversión = 3,42

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	%D	S
0 ^h	3,3876	2,2638	0,00	0,000
5'	0,2818	0,2673	88,19	7,469
10'	0,2243	0,2149	90,50	9,534
15'	0,1944	0,1873	91,72	11,086
1 ^h 15'	0,1242	0,1213	94,64	17,663
2 ^h 30'	0,1070	0,1048	95,37	20,601

.1D/min.

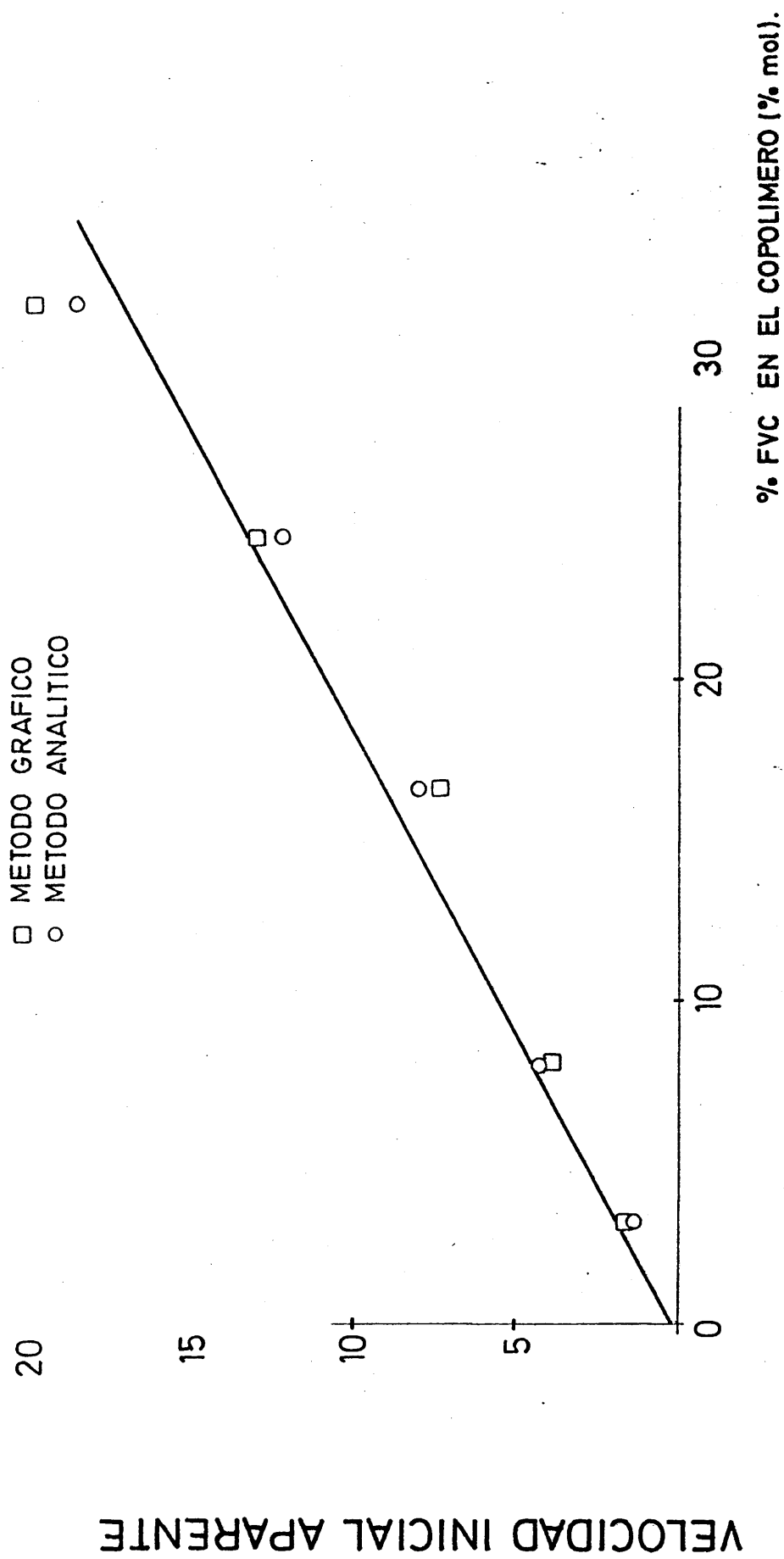


Figura 16: Variación de la velocidad inicial aparente de degradación con el contenido en Fenil-vinil-cetona en el copolímero.

TABLA XXIII.

VELOCIDAD INICIAL APARENTE DE DEGRADACION PARA LOS COPOLIMEROS DE
METACRILATO DE METILO Y FENIL-VINIL-CETONA.

COPOLIMERO N°	CONVERSION (%)	COMPOSICION (% FVK)	VELOCIDAD	
			M. GRAFICO (% D/min.)	M. ANALITICO (% D/min.)
1	6,06	3,20	1,4	1,373
2	18,91	7,93	4,0	4,229
3	3,42	16,60	7,5	8,080
4	16,65	24,40	13,0	12,230
5	22,86	31,54	20,0	18,600

Con objeto de confirmar la participación relativa de las reacciones tipo I y II, se estudió el comportamiento exhibido bajo irradiación por: un copolímero, una mezcla de copolímero y polimetacrilato de metilo y una mezcla de homopolifenilvinilcetona y homopolimetacrilato, todos los cuales tienen el mismo contenido global en fenil (16,16%). La apreciable disminución de fotodegradabilidad observada a medida que se va sustituyendo la fenil incorporada a la cadena principal por fenil en la mezcla, nos confirma el bajo rendimiento en los procesos tipo I (ver fig. 17) en el presenta caso.

S

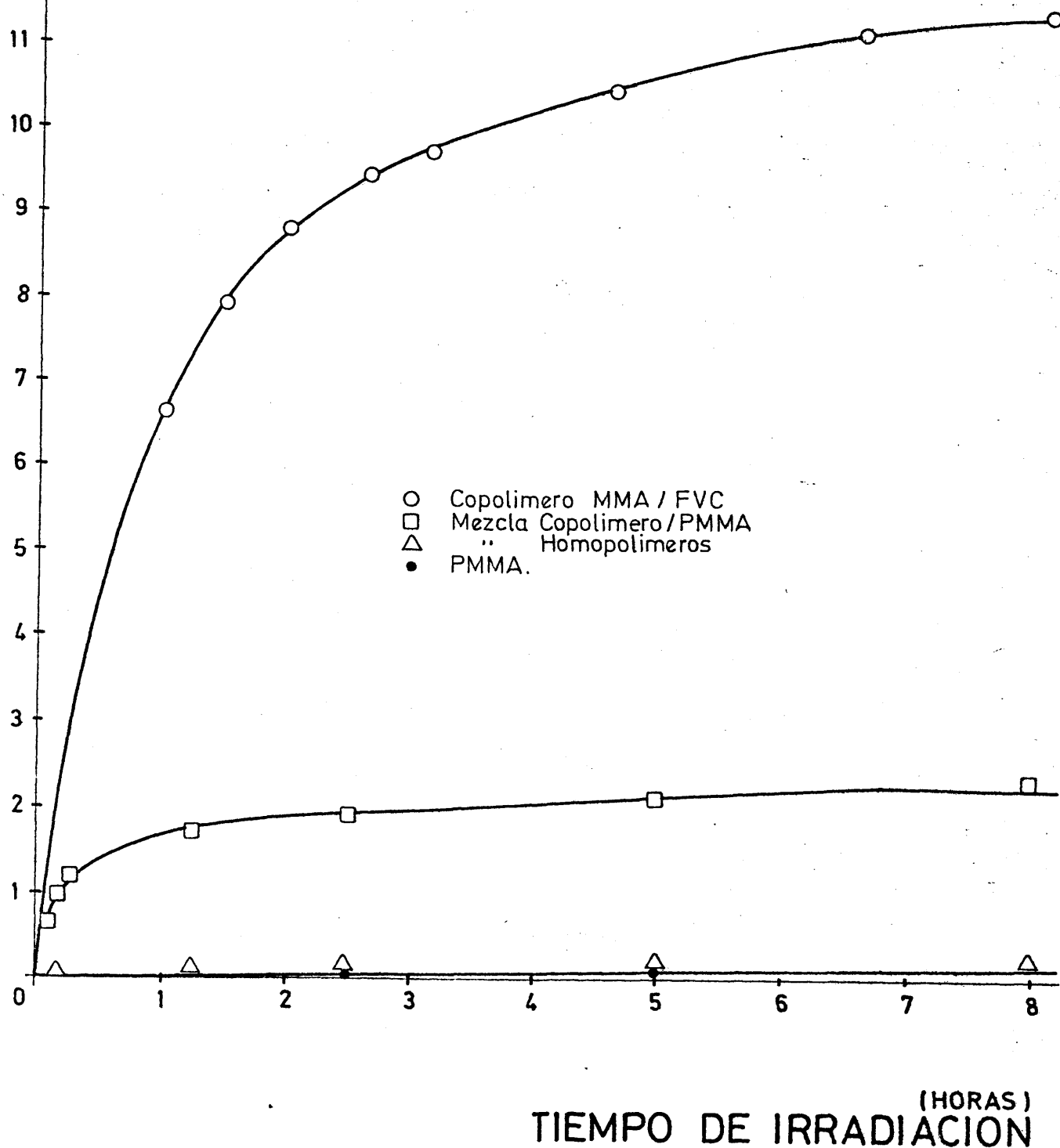


Figura 17: Evolución del número de escisiones de cadena (S) con el tiempo de irradiación para el copolímero (○) y sus mezclas (□ △)

D) Copolimeros Metacrilato de Metilo- Ter - ButilVinil Cetona.

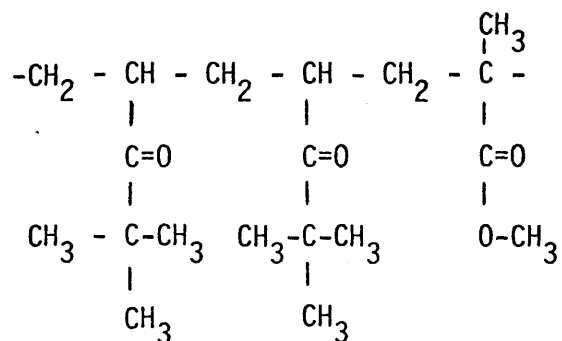
Los resultados obtenidos para este par, muestran la tendencia general ya observada para otros casos: aumento de la velocidad de degradación con el contenido en vinil-cetona (Figuras 18 y 19, Tabla XXIV).

Respecto a las diferencias en "velocidad inicial aparente de degradación" entre bajas y altas composiciones, es más similar en su comportamiento a los copolímeros de fenil- que a los de etil- e isopropil-vinil-cetona. La proporcionalidad obtenida, nuevamente es justificable en base a la distribución de

<u>CONTENIDO</u> <u>%</u>	<u>VELOCIDAD INICIAL</u> <u>(S/min.)</u>
4,5	1,11
6,14	2,47
25,00	7,50

secuencias en el copolímero, como se desprende de los valores de las relaciones de reactividad de este par ($r_1 = 0,80$, $r_2 = 1,20$ y $r_1 \cdot r_2 = 0,96 < 1$), según los cuales la vinil-cetona tiende a reac-

cionar más fácilmente con el radical de su propia estructura que con el de metacrilato de metilo, dando lugar a encadenamientos de vinil-cetonas:



Por tanto, a la reacción de fotooxidación se le une también como ya se ha dicho en casos anteriores, la reacción Norrish tipo II, al existir hidrógeno en el carbono en γ viéndose por tanto más favorecida la degradación que si exclusivamente transcurriera por Norrish tipo I.

7.10

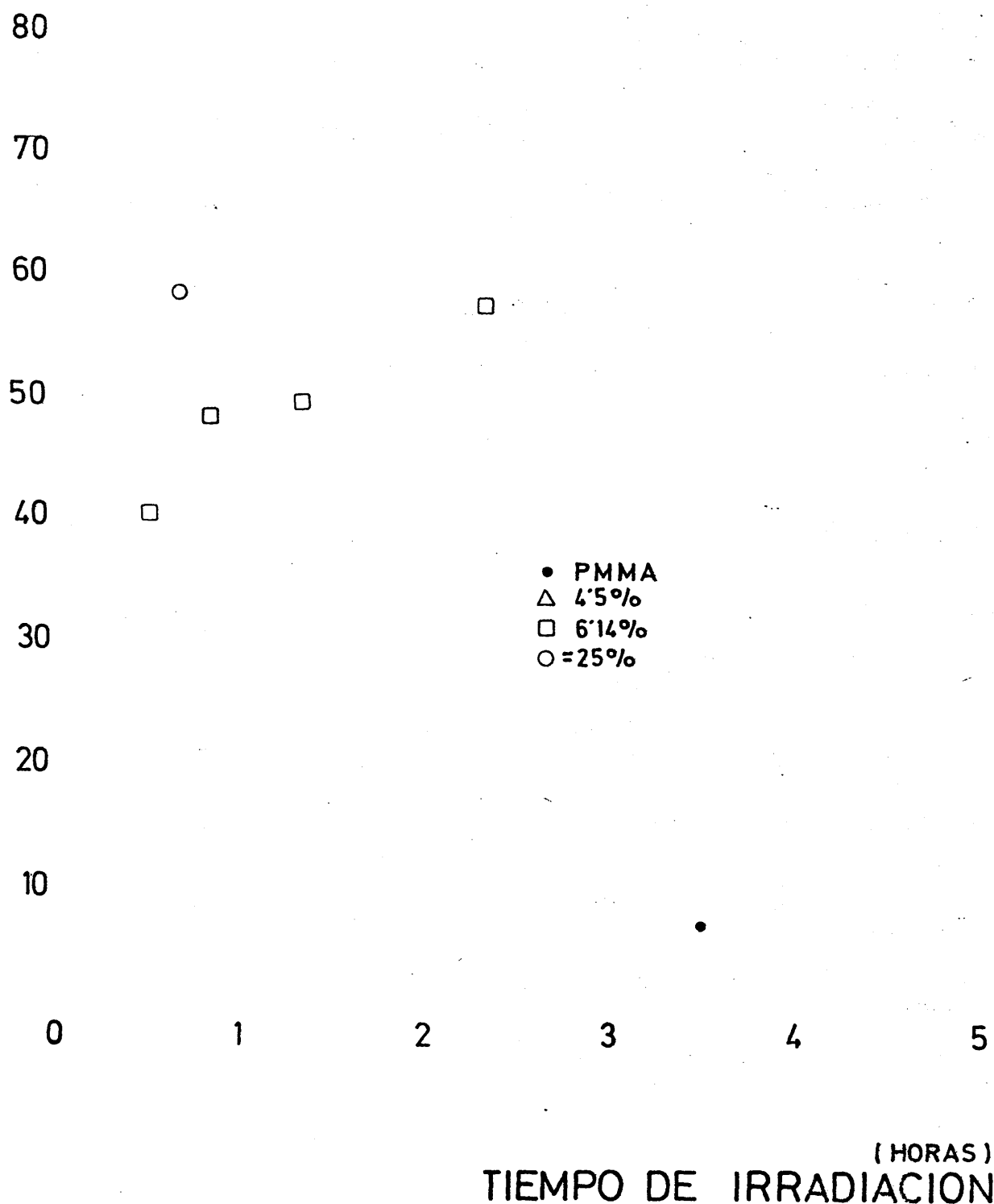


Figura 18: Variación del % de degradación aparente (%D) en función del tiempo de irradiación para diferentes composiciones de Terbutil-vinil-cetona.

S

3

2

1

△ 4.5%
□ 6.14%
○ 25%
● PMMA

0

1

2

3

4

5

(HORAS)
TIEMPO DE IRRADIACION

Figura 19: Variación del número de escisiones de cadena (S) en función del tiempo de irradiación para diferentes composiciones en Terbutil-vinil-cetona.

TABLA XXIV.

FOTODEGRADACION DE COPOLIMEROS DE METACRILATO DE METILO-TER BUTIL
VINIL CETONA EN DISOLUCION DE BENCENO.

COPOLIMERO 1: 4,5% en Ter butil-vinil-cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 18,52

<u>Tiempo de Irradiación</u>	<u>η_{sp}/C</u>	<u>$[\eta]$ (dl/gr)</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0 ^h	0,9130	0,7543	0,00	0,00
5'	0,8545	0,7130	5,46	0,058
15'	0,7703	0,6522	13,52	0,157
30'	0,6835	0,5879	22,05	0,283
50'	0,6147	0,5356	28,98	0,408
2 ^h	0,4823	0,4313	42,81	0,749
3 ^h	0,4410	0,3977	47,27	0,897
5 ^h	0,39,20	0,3572	52,64	1,112
8 ^h	0,3533	0,3246	56,96	1,324

COPOLIMERO 2: 6,14% en Ter butil-vinil-cetona

Concentración = 0,80 gr/del

% Conversión = 26,85

Tiempo de Irradiación	$\eta_{sp/C}$	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	1,0113	0,8220	0,00	0,000
10'	0,7526	0,6393	22,22	0,286
20'	0,6372	0,5528	32,74	0,487
30'	0,5582	0,4917	40,18	0,672
50'	0,4740	0,4246	48,34	0,936
1 ^h 20'	0,4644	0,3168	49,29	0,972
2 ^h 20'	0,3854	0,3517	57,21	1,337
3 ^h 20'	0,3325	0,3069	62,66	1,678
5 ^h	0,2882	0,2686	67,32	2,070

COPOLIMERO 3: 25% en Terbutil-vinil-cetona

Concentración = 0,75 gr/del

% Conversión = 2,70

<u>Tiempo de Irradiación</u>	<u>η_{sp}/C</u>	<u>$[\eta]$ (dl/gr)</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0 ^h	0,2931	0,2741	0,00	0,000
5'	0,2665	0,2506	8,57	0,094
20'	0,1571	0,1513	44,80	0,812
40'	0,1185	0,1152	57,97	1,379
1 ^h	0,1103	0,1073	60,85	1,554
1 ^h 30'	0,0956	0,0934	65,93	1,935
3 ^h	0,0772	0,0757	72,38	2,620
5 ^h	0,0717	0,0704	74,32	2,893
8 ^h	0,0680	0,0669	75,59	3,097

Es de destacar igualmente, que aunque la relación velocidad-concentración de cetona muestra una tendencia similar a la observada en los copolímeros de fenil, sin embargo, los valores alcanzados para dicha velocidad se mantienen por debajo de los obtenidos para esta última cetona a lo largo del intervalo de composiciones estudiados. En este caso pues, en el que la distribución de ambas cetonas en el copolímero es similar, prevalece la mayor eficacia o rendimiento cuántico fotolítico de la fenil -sobre la terbutil-vinil-cetona, como comprobamos en el estudio previo realizado sobre ambos hopolímeros (ver figura 7, pág. 74).

La acción retardante del oxígeno sobre estos procesos, queda patente al comparar la velocidad de fotodegradación de estos copolímeros en presencia de oxígeno y a vacío (figura 20). La considerable disminución experimentada por la fotodegradabilidad cuando la irradiación se hace al aire (oxígeno), sugiere que en su ausencia la reacción transcurre, no a través del mecanismo propuesto por Guillet, sino a través de un mecanismo radical capaz de acelerar la degradación. Estos radicales formados bajo irradiación son, probablemente al combinarse con el oxígeno, parcialmente desactivados, transcurriendo el proceso más lentamente que cuando el mismo transcurre directamente a través de una degradación tipo Norrish (vacío).

5

6

5

4

□ A VACIO
○ AL AIRE

3

2

1

0

1

2

3

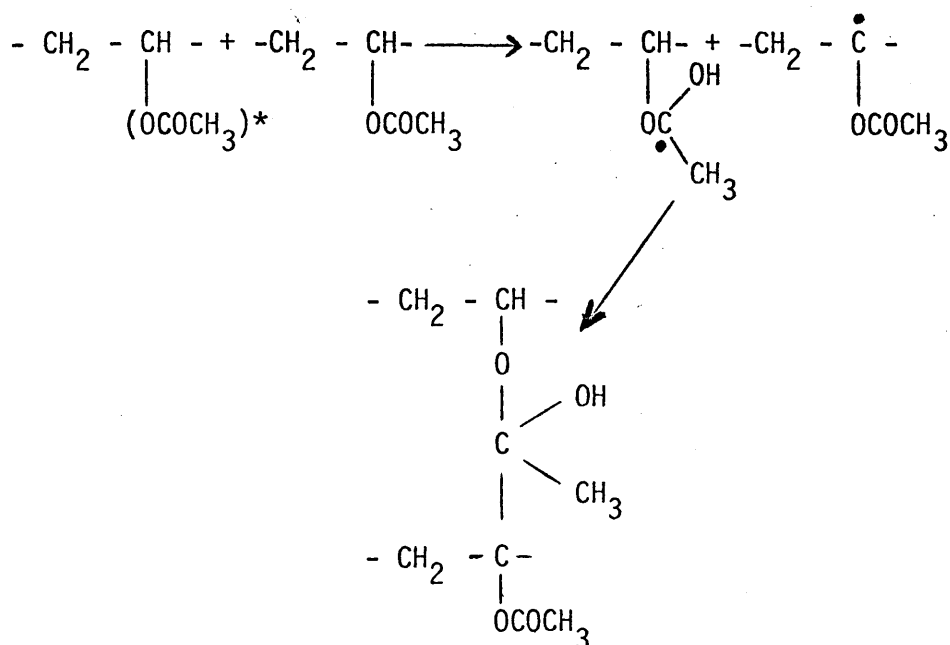
4

5

(HORAS)
TIEMPO DE IRRADIACION

Figura 20: Evolución de los procesos de fotodegradación al aire y a vacío para el copolímero TVC/MMA, en disolución de benceno.

En el caso de las reacciones de entrecruzamiento, la abstracción de hidrógeno terciario por un grupo acetato excitado de una cadena contigua, da lugar a la formación de radicales con posibilidad de combinación:



La formación durante la irradiación de productos volátiles es consecuencia de escisiones en los grupos laterales, siempre en una menor extensión que las roturas en la cadena principal.

En la tabla siguiente se recogen los valores obtenidos en la fotodegradación del poliacetato en disolución de benceno, utilizado como referencia en las experiencias de fotodegradación de los

diferentes copolímeros con vinil-cetonas.

De una forma general, los resultados obtenidos en la irradiación de estos copolímeros en disolución muestran una dependencia directa de la velocidad de degradación con el contenido en cetona. Al contrario que para los copolímeros de metacrilato, la distribución del monómero cetónico en el copolímero no muestra influencia apreciable sobre la velocidad de fotodegradación, como corresponde a una estructura con átomos de hidrógeno en el carbono en γ , y por lo tanto sin impedimentos a la ocurrencia de las reacciones de escisión tipo II.

TABLA XXV . .

FOTODEGRADACION DEL HOMOPOLIMERO ACETATO DE VINILO EN DISOLUCION DE
BENCENO.

POLIACETATO DE VINILO

(conc.= 0,80 gr/del)

<u>Tiempo de</u> <u>Irradiación</u>	<u>η_{sp}/C</u>	<u>$[\eta]$</u> <u>(dl/gr)</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0	0,7709	0,6527	0,00	0,000
10'	0,7614	0,6457	1,07	0,011
20'	0,7554	0,6413	1,74	0,018
50'	0,7467	0,6350	2,71	0,028
2 ^h 50'	0,7338	0,6254	4,18	0,044
6 ^h	0,7139	0,6107	6,43	0,069

A título de ejemplo se incluyen los resultados obtenidos para el par acetato-isopropil vinil cetona para altos y bajos contenidos (figura 21, tabla XXVI).

Dada la elevada constante de transferencia de cadena de los monómeros empleados, la variación de los pesos moleculares iniciales para los copolímeros de una misma serie en función del contenido son considerables, lo cual ha dificultado enormemente la realización del presente estudio.

El orden de actividad para la serie alifática de las vinil-cetonas, sigue el encontrado para los respectivos homopolímeros y relacionable con sus correspondientes rendimientos cuánticos de escisión, como quedó justificado en un anterior apartado (figura 22, tablas XXVII y XXVIII).

S

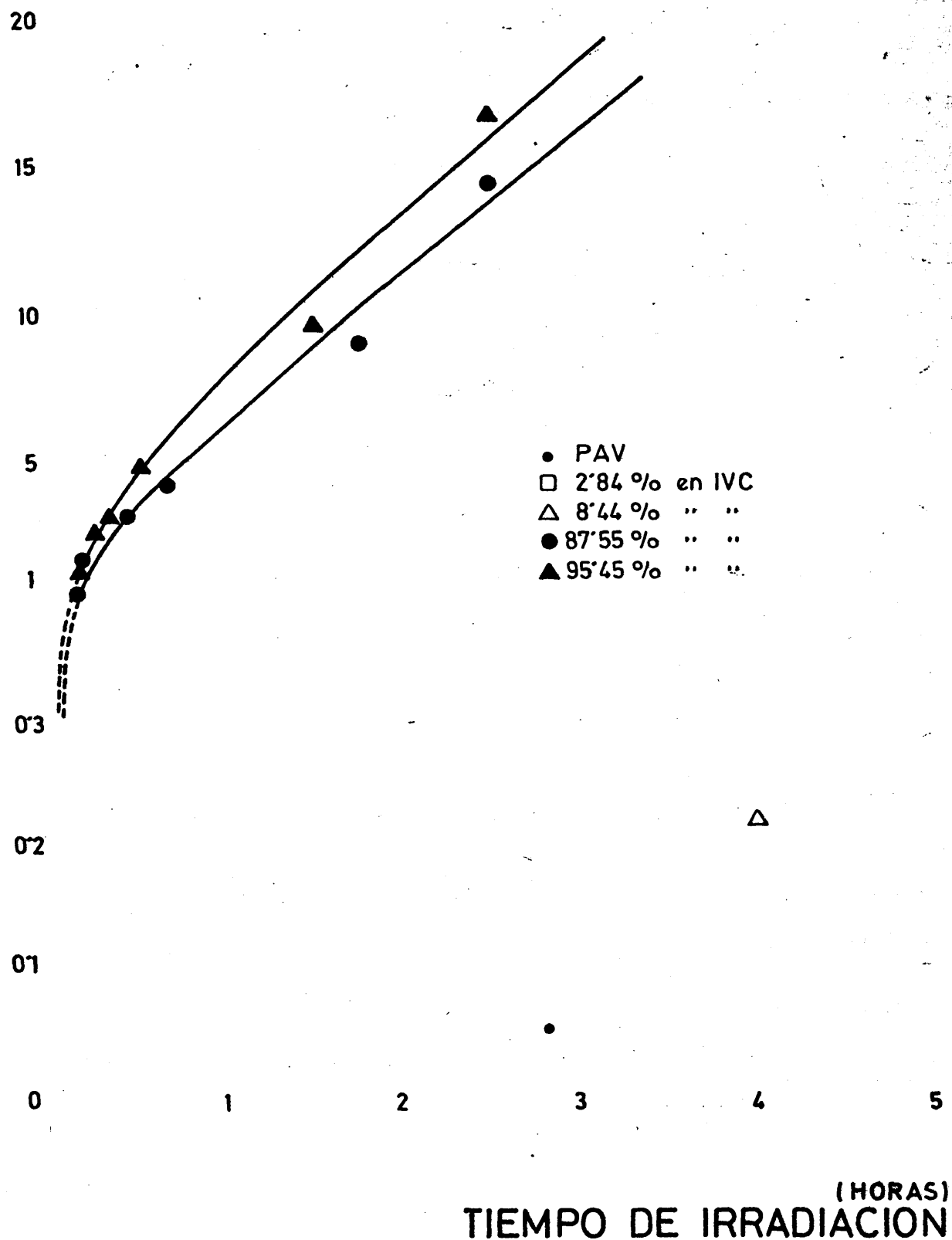


Figura 21: Variación del número de escisiones de cadena (S) con el tiempo de irradiación para diferentes copolímeros de Isopropil-vinil-cetona.

TABLA XXVI.

FOTODEGRADACION DE COPOLIMEROS DE ACETATO DE VINILO-ISOPROPIL VINIL
CETONA EN DISOLUCION DE BENCENO.

Copolímero 1: 2,84% en Isopropil-vinil cetona

Concentración = 0,80 gr/del

% Conversión = 80

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	0,5898	0,5163	0,00	0,000
10'	0,5846	0,5123	0,77	0,008
30'	0,5760	0,5056	2,07	0,021
1 ^h	0,5365	0,4746	8,07	0,088
2 ^h	0,5167	0,4589	11,11	0,125
3 ^h 30'	0,5029	0,4479	13,24	0,153
5 ^h	0,4952	0,4417	14,44	0,169
8 ^h	0,4917	0,4389	14,99	0,176

Copolímero 2: 8,44% en Isopropil-vinil-cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 47

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	0,3559	0,3268	0,00	0,000
10'	0,3542	0,3254	0,42	0,004
30'	0,3327	0,3070	6,05	0,064
1 ^h	0,3146	0,2915	10,80	0,121
2 ^h	0,2992	0,2782	14,82	0,175
4 ^h	0,2863	0,2669	18,32	0,224
5 ^h	0,2785	0,2602	20,37	0,256
8 ^h	0,2777	0,2594	20,62	0,259

Copolímero 3: 87,55% en Isopropil-vinil cetona

Concentración = 0,78 gr/del

% Conversión = 19,61

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	0,5141	0,4583	0,00	0,000
5'	0,2611	0,2453	46,47	0,868
10'	0,1856	0,1774	61,29	1,583
16'	0,1509	0,1454	68,27	2,152
21'	0,1285	0,1245	72,83	2,681
26'	0,1142	0,1104	75,91	3,151
40'	0,0877	0,0858	81,27	4,342
1 ^h 47'	0,0459	0,0454	90,09	9,095
2 ^h 30'	0,0296	0,0294	93,59	14,609

Copolímero 4: 95,45% en Isopropil-vinil cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 10,33

<u>Tiempo de Irradiación</u>	<u>η_{sp}/C</u>	<u>$[\eta]$ (dl/gr)</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0 ^h	0,9839	0,8034	0,00	0,000
5'	0,5271	0,4672	41,84	0,720
10'	0,3511	0,3227	59,83	1,490
15'	0,2423	0,2282	71,59	2,521
20'	0,2106	0,1998	75,13	3,021
29'	0,1414	0,1364	83,02	4,890
1 ^h 29'	0,0771	0,0756	90,58	9,627
2 ^h 30'	0,0455	0,0449	94,41	16,893

S

0'20

0'15

0'10

0'05

0

1

2

3

4

5

○ AV - EVC
□ AV - IVC
△ AV - TVC.

(HORAS)
TIEMPO DE IRRADIACION

Figura 22: Variación del número de escisiones de cadena (S) con el tiempo de irradiación para diferentes copolímeros de acetato de vinilo.

TABLA XXVII.

FOTODEGRADACION DEL COPOLIMERO ACETATO DE VINILO - ETIL VINIL
CETONA EN DISOLUCION DE BENCENO.

Copolímero: 1,528% en Etil-vinil-cetona

Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = > 31

<u>Tiempo de Irradiación</u>	<u>$\eta_{sp/C}$</u>	<u>$[\eta]$ (dl/gr)</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0 ^h	0,6327	0,5495	0,00	0,000
10'	0,6052	0,5283	3,86	0,040
40'	0,5726	0,5029	8,48	0,093
1 ^h 20'	0,5511	0,4861	11,54	0,130
2 ^h 20'	0,5356	0,4739	13,76	0,159
3 ^h 30'	0,5253	0,4657	15,25	0,180
5 ^h	0,5141	0,4568	16,87	0,203
8 ^h	0,4994	0,4451	19,00	0,235

TABLA XVIII.

FOTODEGRADACION DE COPOLIMEROS DE ACETATO DE VINIL - TERBUTIL VINILCETONA EN DISOLUCION DE BENCENO.Copolímero: 2,348% en Terbutil - vinil cetona

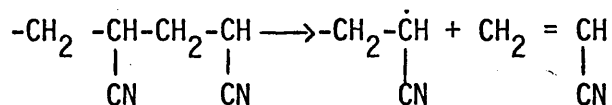
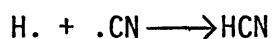
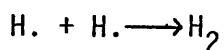
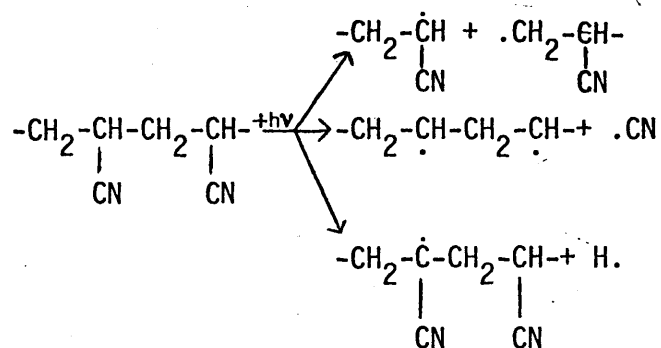
Concentración = 0,80 gr/dl

% Conversión = 82,29

<u>Tiempo de Irradiación</u>	<u>η_{sp}/C</u>	<u>$[\eta]$ (dl/gr)</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0 ^h	0,4333	0,3914	0,00	0,000
10'	0,4273	0,3865	1,25	0,013
30'	0,4247	0,3843	1,81	0,018
1 ^h	0,4161	0,3772	3,62	0,038
2 ^h	0,4006	0,3644	6,89	0,074
3 ^h 30'	0,3912	0,3565	8,91	0,098
5 ^h	0,3851	0,3515	10,19	0,114
8 ^h	0,3783	0,3457	11,67	0,132

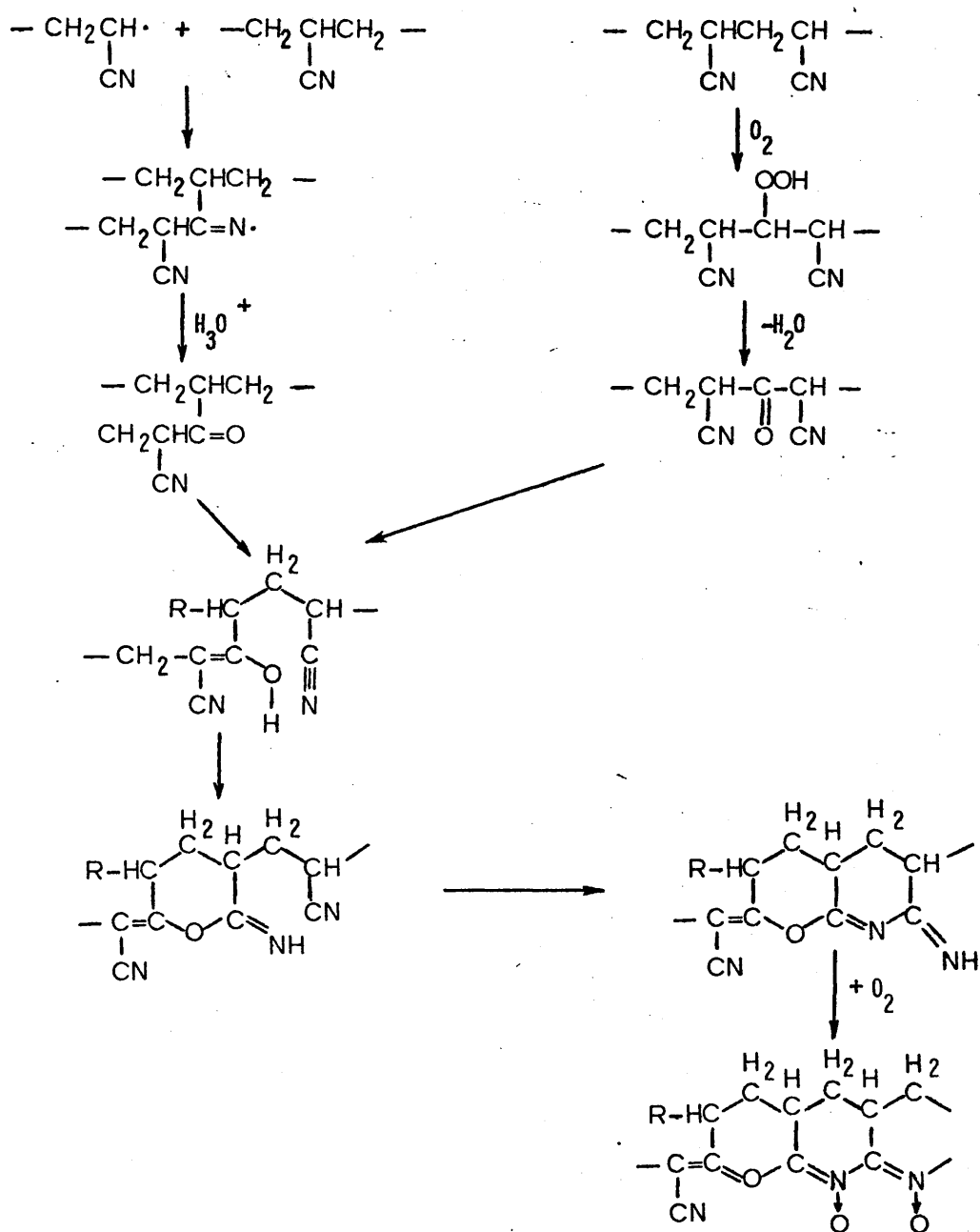
4. COPOLIMEROS DE ACRILONITRILLO.

En los primeros estudios llevados a cabo sobre el comportamiento de films de poliacrilonitrilo bajo la acción de las radiaciones U.V. en ausencia de aire (72), fué detectada la formación de hidrógeno, cianuro de hidrógeno y acrilonitrilo monómero, como principales productos de fotólisis:



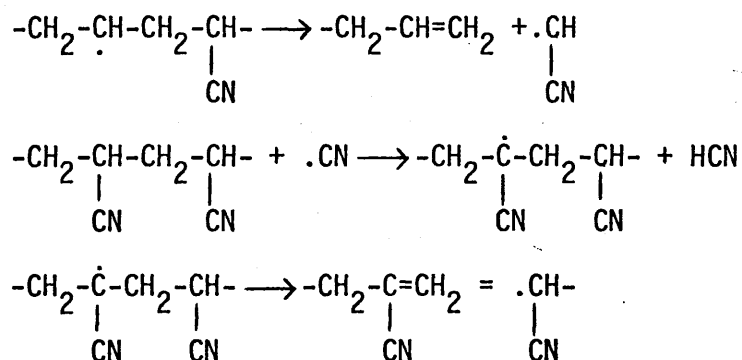
La evolución de estos gases con el tiempo de irradiación, no se corresponde con la inapreciable disminución del peso molecular del poliacrilonitrilo irradiado, lo cual induce a los autores a proponer la simultaneidad de reacciones de degradación y de entrecruzamiento durante el proceso.

En un trabajo posterior (73), se ha comprobado que en presencia de aire, y especialmente a temperaturas elevadas, la fotoxidación del poliacrilonitrilo no conduce a degradación, sino a una ciclación intramolecular de los grupos ciano con formación de "estructuras en escalera":



La proposición de este mecanismo está por otro lado apoyada en el comportamiento del polímero frente a elevadas temperaturas. El amarilleamiento progresivo que experimenta el film durante su irradiación, es asignado a la formación de anillos de tipo nafilpiridina (74).

Dada la insolubilidad de este polímero en la mayor parte de los disolventes, su fotólisis en disolución no ha recibido la misma atención que en el estado sólido. Utilizando el carbonato de etileno $(C_2H_5O)_2CO$ y el carbonato de propileno $(C_3H_7O)_2CO$ como disolventes, Jellinek propone el siguiente esquema (75,76) en el que las reacciones de escisión se producen al azar:



En la tabla siguiente se recoge la evolución de la viscosidad, porcentaje de degradación y escisiones de cadena, experimentada por las disoluciones de acrilonitrilo en dimetilformamida durante las ocho primeras horas de irradiación. La elección de la N-N'

TABLA XXIX.

FOTODEGRADACION DEL HOMOPOLIMERO ACRILONITRILO EN DISOLUCION DE
DIMETILFORMAMIDA.

POLI-ACRILONITRILO

(Conc. = 0,79 gr/dl)

<u>Tiempo de</u> <u>Irradiación</u>	<u>$\eta_{sp/C}$</u>	<u>$[\eta]$</u> <u>(dl/gr)</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0 ^h	3,4345	2,1170	0,00	0,000
5'	3,3968	2,1005	0,77	0,008
15'	3,3904	2,0977	0,91	0,009
45'	3,3641	2,0861	1,45	0,015
2 ^h	3,3207	2,0669	2,36	0,024
4 ^h	3,2352	2,0290	4,15	0,043
8 ^h	3,0865	1,9618	7,33	0,079

dimetilformamida como disolvente, estuvo condicionada por la ya mencionada insolubilidad de este polímero en disolventes inertes bajo el espectro de longitudes de onda empleadas. Aún cuando la influencia del disolvente sobre la fotodegradación del polímero es difícilmente evaluable, y por lo tanto no nos ha resultado factible la corrección del efecto adicional del mismo, sin embargo, los resultados obtenidos son válidos desde el punto de vista comparativo.

Por otro lado, y debido al elevado punto de ebullición de la dimetilformamida y del dimetilsulfóxido, la preparación de films para las irradiaciones en el estado sólido, se ha llevado a cabo por prensado del polímero putreficado entre dos placas de acero inoxidable pulido a 200 kg/cm^2 y a una temperatura de 45°C . Por simple control del peso de polímero empleado se consiguen películas del espesor deseado. El ligero amarilleamiento observado en algunas de las películas así conformadas, es un índice de la formación de anillos naftilpiridina detectados.

Al igual que para familias anteriores, fueron sintetizados e irradiados diferentes copolímeros con composición variable en vinil cetona. De forma general, los resultados obtenidos muestran la tendencia esperada para la velocidad de degradación

en función del contenido en cetona, a saber: un aumento de la misma al hacerlo la composición y un orden de velocidades iniciales coincidente con el mostrado por los respectivos homopolímeros cetónicos.

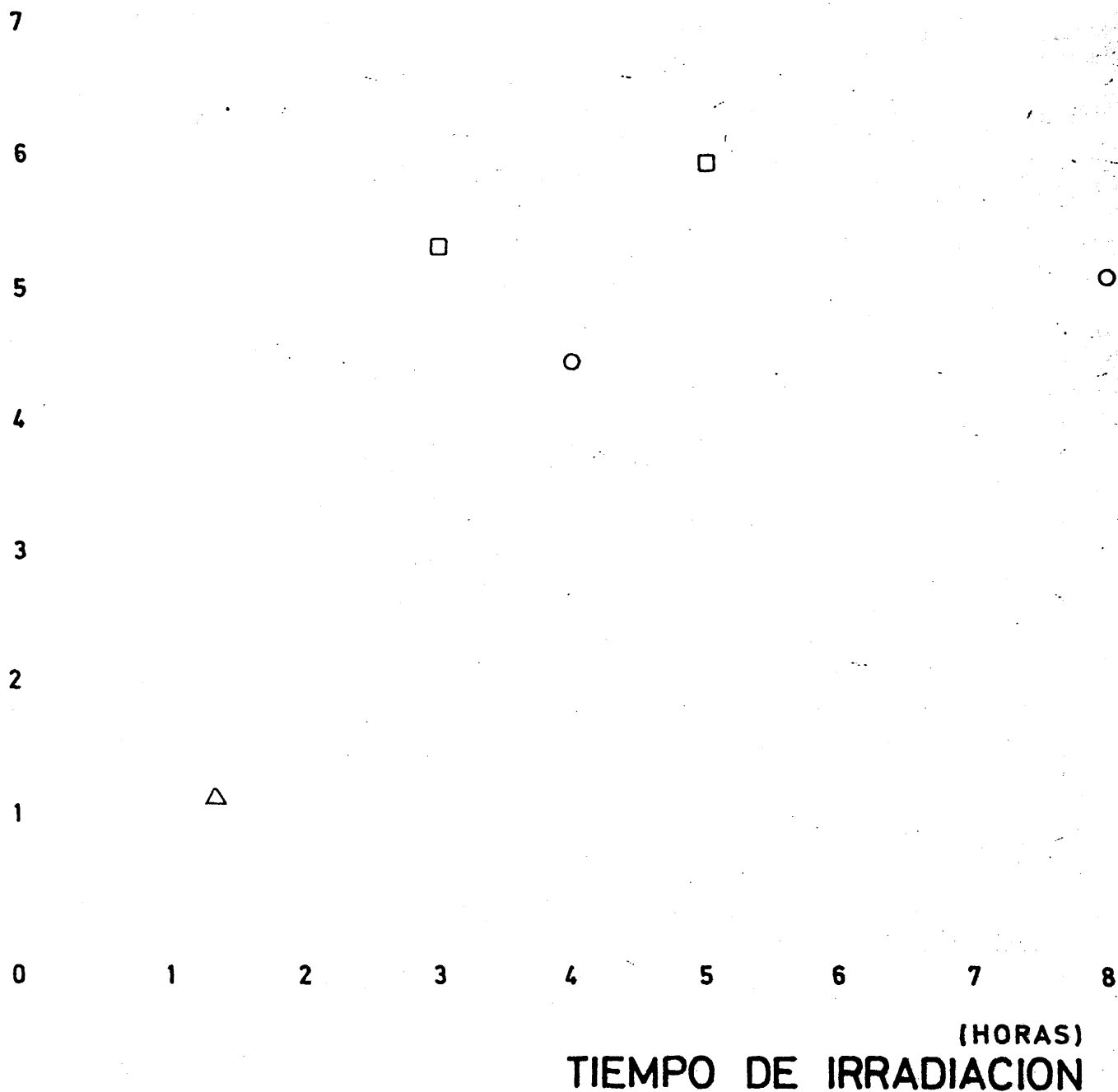
A título de ejemplo se incluyen las curvas de fotodegradación para la serie de copolímeros de composición 32-32,5 (figura 23). Es de destacar el paralelismo con la de sus correspondientes homopolímeros, perfectamente explicable teniendo en cuenta la no existencia de impedimentos estructurales al transcurso de los procesos degradativos tipo I y II. Los valores de las respectivas velocidades iniciales siguen el orden $\text{fénil} > \text{etil} > \text{isopropil} > \text{terbutil}$, relacionado con el rendimiento cuántico de las correspondientes reacciones tipo II:

VELOCIDAD INICIAL DE FOTODEGRADACION* PARA LOS COPOLIMEROS
ACRILONITRILO-VINILCETONAS.

	COPOLIMERO	HOMOPOLIMERO
	(s/min.)	(s/min.)
FENIL-	$23,657 \cdot 10^{-2}$	$76,05 \cdot 10^{-2}$
ETIL-	$8,123 \cdot 10^{-2}$	$27,20 \cdot 10^{-2}$
ISOPROPIL-	$2,523 \cdot 10^{-2}$	$7,38 \cdot 10^{-2}$
TERBUTIL-	$0,440 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$
<hr/>		
POLIACRILONITRILO	-	$0,17 \cdot 10^{-2}$

* En disolución de DMF (Conc. = 8 gr/l.)

S



- Copolimero Fenil-vinil-cetona. / Acrilonitrilo.
- Copolimero Etil-vinil-cetona. / Acrilonitrilo.
- △ Copolimero Isopropil-vinil-cetona. / Acrilonitrilo.
- ▲ Copolimero Terbutil-vinil-cetona. / Acrilonitrilo.
- Poliacrilonitrilo.

Figura 23: Variación del número de escisiones de cadena (S) con el tiempo de irradiación para los diferentes copolímeros de acrilonitrilo.

TABLA XXX.

FOTODEGRADACION DE LOS COPOLIMEROS ACRILONITRILO-VINIL CETONAS EN
DISOLUCION DE DIMETILFORMAMIDA.

ACRILONITRILO-FENIL VINIL CETONA

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	0,2723	0,2547	0,00	0,000
5'	0,1220	0,1183	53,55	1,153
15'	0,797	0,0780	69,37	2,265
30'	0,0691	0,0679	73,34	2,751
1 ^h	0,0557	0,0549	78,44	3,639
2 ^h	0,0500	0,0494	80,60	4,156
4 ^h	0,0472	0,0467	81,66	4,454
8 ^h	0,0423	0,0419	83,56	5,086

TABLA XXX. (Continuación)

ACRILONITRILO-ETIL VINIL CETONA.

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	2.0224	1,4313	0,00	0,000
5'	1,3142	1,0199	28,74	0,403
15'	0,8183,	0,6870	52,00	1,083
30'	0,5622	0,4949	65,42	1,892
1 ^h 5'	0,3894	0,3550	75,19	3,032
2 ^h	0,2934	0,2732	80,91	4,239
3 ^h	0,2413	0,2273	84,11	5,297
5 ^h	0,2166	0,2053	85,66	5,972
8 ^h	0,1764	0,1687	88,21	7,484

TABLA XXX (Continuación)

ACRILONITRILO-ISOPROPIL VINIL CETONA.

Tiempo de Irradiación	η_{sp}/C	$[\eta]$ (dl/gr)	% D	S
0 ^h	1,0257	0,8318	0,00	0,000
5'	0,8916	0,7393	11,12	0,125
15'	0,7343	0,6258	24,76	0,329
30'	0,6081	0,5305	36,22	0,568
1 ^h 20'	0,4289	0,3878	53,37	1,145
2 ^h 30'	0,3118	0,2891	65,24	1,877
4 ^h 30'	0,2377	0,2241	73,05	2,712
8 ^h	0,1792	0,1712	79,41	3,859

ACRILONITRILO-TERBUTIL VINIL-CETONA.

<u>Tiempo de Irradiación</u>	<u>η_{sp}/C</u>	<u>$[\eta]$ (dl/gr)</u>	<u>% D</u>	<u>S</u>
0 ^h	2,3390	1,5973	0,00	0,000
2 ^h 2'	1,5600	1,1699	26,74	0,365
4 ^h 2'	1,0282	0,8335	52,19	0,916
8 ^h 4'	0,6511	0,5635	64,71	1,834

Es de destacar, que al igual que en el caso de los homopolímeros, la velocidad de degradación de la fenil-acrilonitrilo se ve superada con el tiempo de irradiación por las otras vinilcetonas-acrilonitrilo, debido a la mayor participación en estas de las reacciones tipo I, tal y como quedó justificado en apartados anteriores.

5. FOTODEGRADACION EN EL ESTADO SOLIDO.

Al igual que en disolución, experiencias de control llevadas a cabo con films de diferentes copolímeros, demostraron la invariabilidad de su viscosidad o de sus curvas de GPC cuando no son irradiados. La irradiación de los mismos da lugar a una disminución de su peso molecular sin formación de geles insolubles, siguiendo al parecer el mismo mecanismo que el ya descrito para la fotodegradación en disolución.

Son de destacar, no obstante, dos diferencias apreciadas cuando la irradiación se lleva a cabo en el estado sólido, a saber: un pequeño aumento de la dispersión de pesos moleculares con el tiempo de irradiación y una disminución de la velocidad de degradación. El aumento del grado de dispersión, obtenido a partir de las curvas de distribución de pesos moleculares (GPC) del copolímero antes y durante la irradiación, puede ser atribuido a procesos competitivos de entrecruzamiento que acompañan a los de degradación. La disminución relativa de la velocidad de fotodegradación en el estado sólido, es perfectamente explicable teniendo en cuenta las restricciones que impone el estado sólido sobre la movilidad molecular y la difusión, lo cual dificulta la formación de los estados de transición previos, la separación de los radicales primarios,

así como la difusión de oxígeno (77-79). Por otro lado, la aparición de opacidad en el film durante la irradiación resta igualmente efectividad al proceso degradativo.

Con objeto de obtener información complementaria sobre las variaciones estructurales que tienen lugar durante la irradiación, se siguió por espectroscopia infrarroja y ultravioleta la evolución de sus características de absorción. Aun cuando las variaciones observadas son pequeñas, es de destacar la aparición de nuevas bandas de absorción en el infrarrojo a 1725, 3500 y 3200 cm^{-1} (figura 24).

La banda que aparece a 3500 cm^{-1} es asignable a los grupos hidroxilo formados por oxidación de los radicales producidos durante el proceso (reacción tipo I).

La banda próxima a 1725 cm^{-1} , cuya absorción es atribuible al grupo carbonilo, puede ser explicada de diferentes maneras: a) cambio de cetona secundaria a primaria, al producirse la reacción tipo II; b) oxidación de los radicales libres originados por las reacciones tipo I. También pueden contribuir a estas variaciones en la absorción del grupo carbonilo los fragmentos formados (tipo I), que al abstraer hidrógeno darán lugar a los correspondientes aldehidos (acetaldehido, benzaldehido, terbutil aldehido ...).

Por último, la banda que aparece a 3200 cm^{-1} corresponde a insaturación formada en las reacciones de escisión Norrish

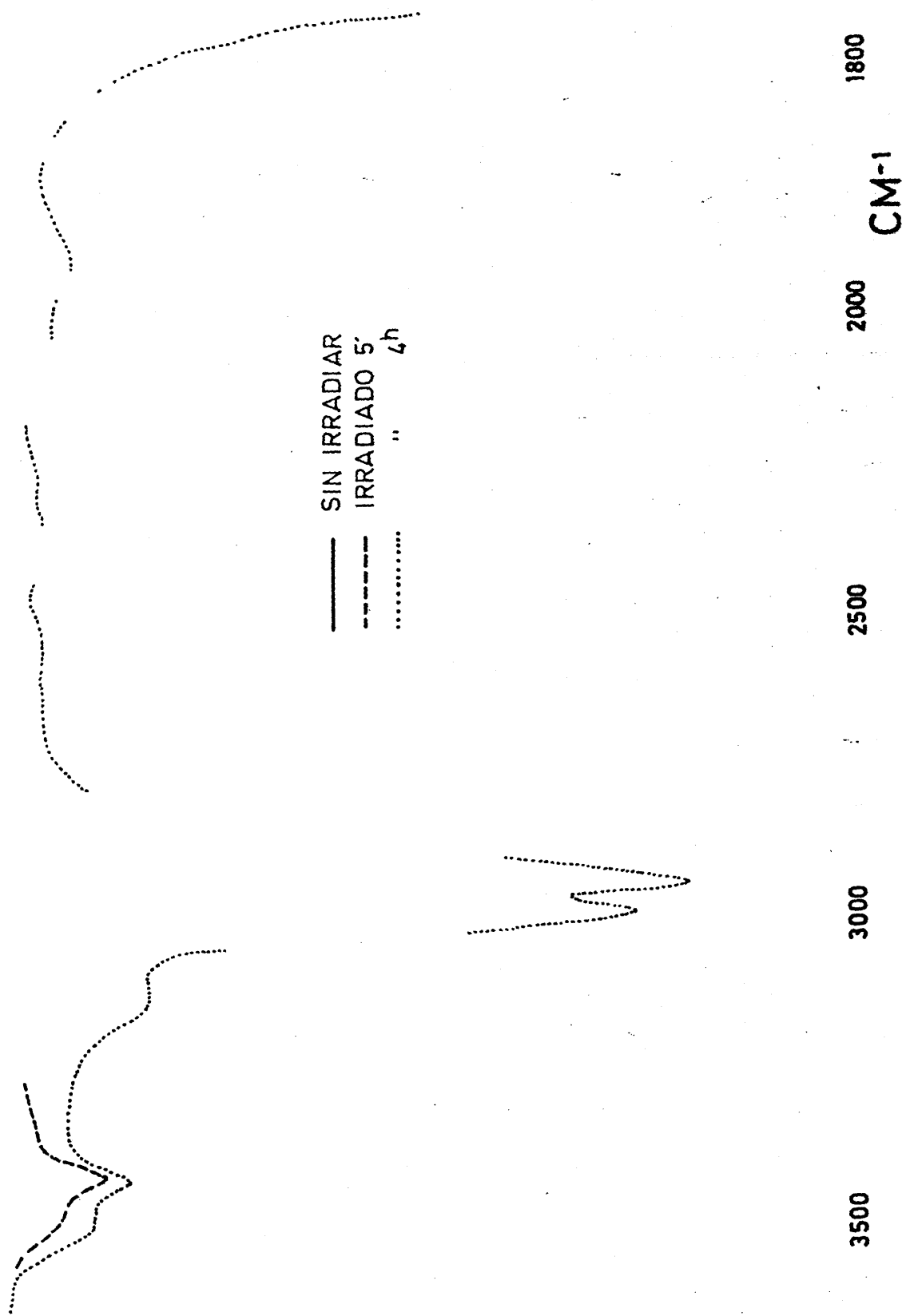


Figura 24 : Espectros de I.R. de un copolímero FVC/MMA: cambios experimentados en su absorción durante la irradiación del film.

tipo II. En el caso de los copolímeros de fenil es donde la aparición de dicha banda es perfectamente clara y definida (ver figura anterior). La aparición de insaturación queda igualmente confirmada por espectroscopia U.V.

Con el fin de comprobar el comportamiento de los nuevos copolímeros frente a la longitud de onda, se irradiaron de forma simultánea copolímeros de la misma composición, seleccionándose un intervalo de λ de 290 nm a 365 nm, comprendido pues dentro del espectro solar. De los resultados obtenidos, a título de ejemplo mostrados en las figuras 25 y 26, se desprende que su fotodegradabilidad disminuye apreciablemente con la longitud de onda, correspondiéndose de forma casi paralela con sus características de absorción.

El hecho de que estos nuevos copolímeros sean prácticamente fotoestables para radiaciones superiores a ~ 330 nm, es un índice de su estabilidad frente a la luz natural y artificial del interior de viviendas y locales comerciales, dado el carácter filtrante para longitudes de onda inferiores de los vidrios de ventanas, escaparates ..., lo cual implica que el buscado proceso degradativo solo tenga lugar una vez que los mismos estén sometidos a las radiaciones solares directas en exteriores.

S

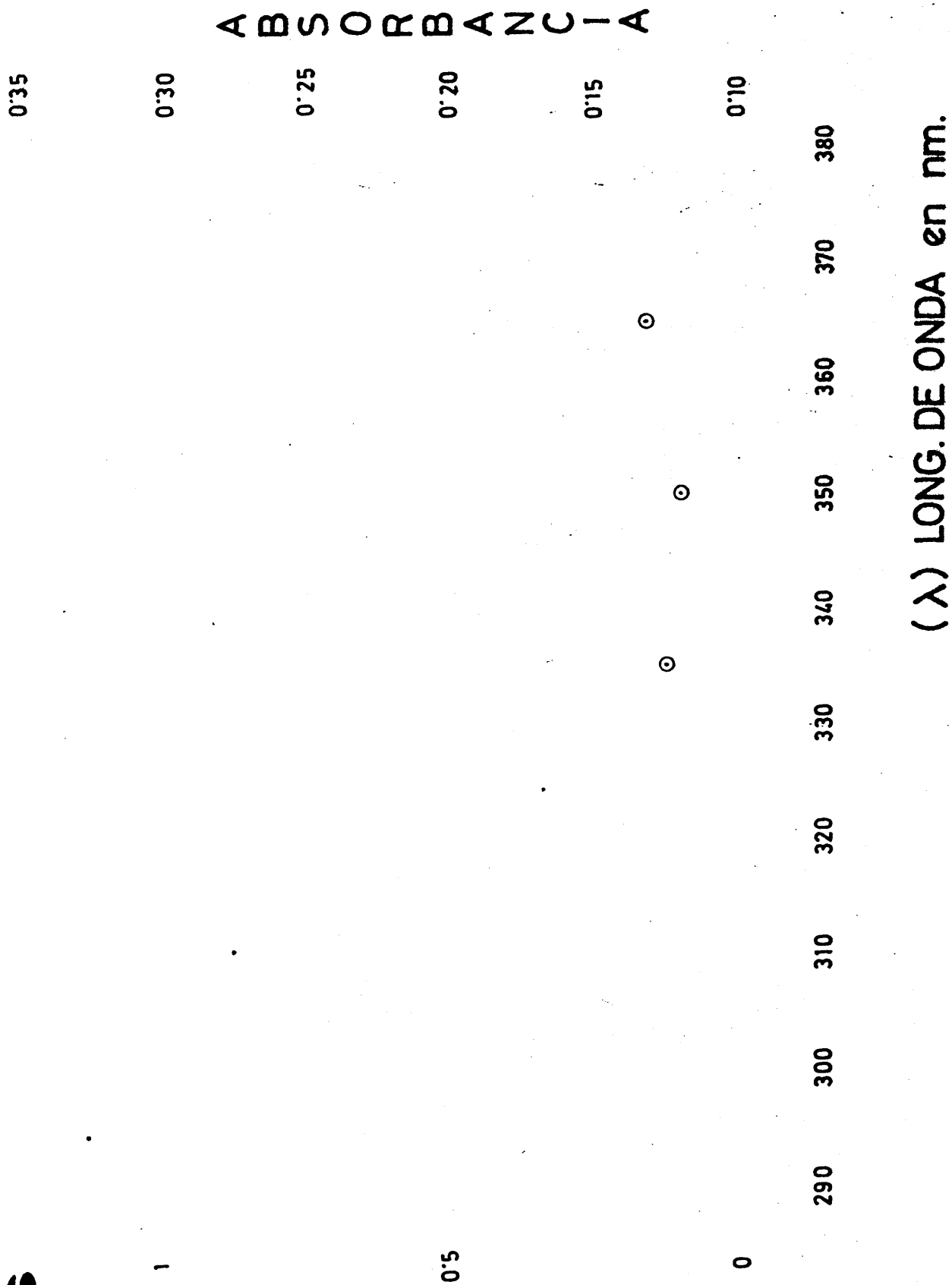


Figura 25: Variación del número de escisiones de cadena (S) y de la absorbancia con la longitud de onda λ para el copolímero TVC/MMA (films de 0,2mm).

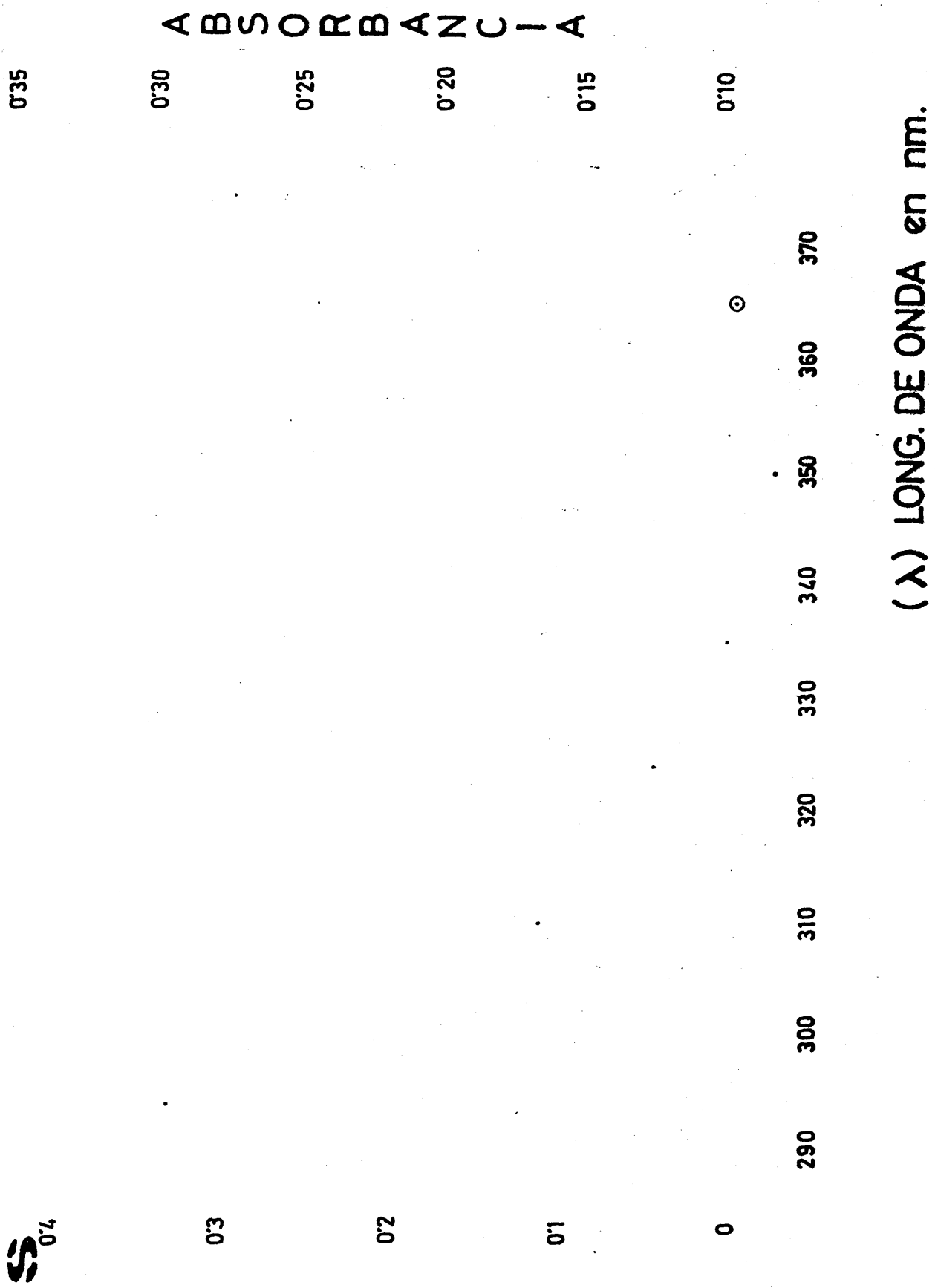


Figura 26: Variación del número de escisiones de cadena (S) y de la absorbancia con la longitud de onda λ para el copolímero TVC/AV (films de 0,2mm).

V. PARTE EXPERIMENTAL

1. MATERIALES

a) Monómeros.

ACETATO DE VINILO (AV).- Se partió del monómero comercial estabilizado con hidroquinona. La eliminación del inhibidor y otras impurezas se lleva a cabo secando el acetato de vinilo con cloruro sódico y posterior destilación fraccionada bajo atmósfera de nitrógeno. Seguidamente se refluja brevemente con peróxido de benzoilo. P.E. = 72,3°C.

ACRILONITILO (ACN).- Suministrado por la firma Carlo Erba, antes de su utilización era destilado fraccionadamente bajo nitrógeno. P.E. = 78°C; $n_D^{25} = 1.3886$.

METACRILATO DE METILO (MMA).- Se utilizó un MMA técnico, purificado por sucesivos lavados con una disolución acuosa de hidróxido sódico (10%) y agua destilada. Se seca con cloruro cálcico y eventualmente con hidruro cálcico seguido de una destilación bajo nitrógeno a presión reducida. El destilado puede ser almacenado a baja temperatura hasta el momento de su utilización. P.E. = 46°C. a 100 mm.

ETIL-VINIL-CETONA (EVC).- Se partió de monómero suministrado por la firma Fluka A.G. con la especificación de purísimo. Antes de su utilización era destilado bajo nitrógeno a presión reducida. P.E. = 62°C a 630 mm.

ISOPROPIL-VINIL-CETONA (IVC).- Se obtuvo por reacción directa del cloruro del ácido isobutírico con etileno en cloruro de metileno y en presencia del cloruro de aluminio.

El cloruro del ácido isobutírico se sintetizó por reacción del correspondiente ácido con tricloruro de fósforo según el siguiente procedimiento: en un matraz de tres bocas provisto de refrigerante de reflujo y agitador, se colocan 250 ml. (2,68 moles) de ácido isobutírico. Se añaden gota a gota 93,64 ml (1,072 moles) de tricloruro de fósforo bajo agitación. Se mantiene la mezcla a reflujo durante tres horas, al cabo de las cuales se destila directamente el cloruro de ácido. (P.E. = 92°C). El rendimiento obtenido fué del 37%.

El cloruro de ácido obtenido (1 mol), se disuelve en 250 ml de cloruro de metileno y se añade lentamente y bajo agitación sobre una suspensión de 1,1 moles de cloruro de aluminio en 250 ml de cloruro de metileno previamente enfriada a -50°C . A continuación,

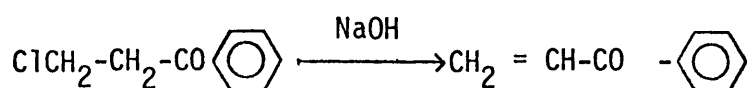
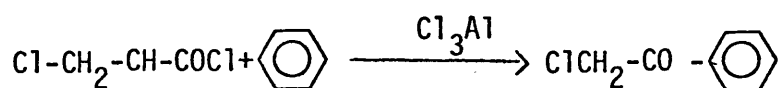
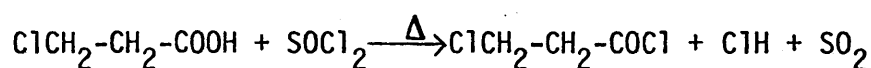
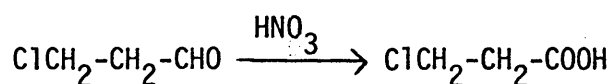
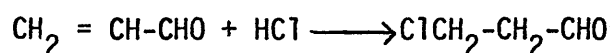
se pasa a través de la mezcla de reacción etileno en un caudal tal que la temperatura de reacción no sobrepase los -25°C .

Una vez que ha cesado la absorción de etileno, se vierte la mezcla de reacción sobre una mezcla de hielo-ácido clorhídrico. Se decanta y separa la capa orgánica; se lava con agua destilada y se seca con sulfato sódico anhidro. Se elimina el disolvente por destilación y el residuo se destila a presión reducida obteniéndose 170 grs de 2 metil-5 cloro-3 pentanona.

El destilado se disuelve en 500 ml de éter seco y se añade 1 mol de trietilamina. La mezcla se mantiene a reflujo durante 72 horas, precipitando al pasar este tiempo, el clorhidrato de trietilamina que separamos por filtración.

De la solución etérea y previa evaporación del disolvente se obtiene un residuo del que se separa la vinil cetona por destilación fraccionada bajo nitrógeno a presión reducida ($\text{PE} = 50^{\circ}\text{C}$ a 70 mm). La vinil cetona así obtenida (rendimiento: 55%), se almacena en ausencia de luz a baja temperatura y con aproximadamente un 0,1% de antraquinona como inhibidor. Antes de su utilización en las reacciones de polimerización, es sometida a una nueva destilación bajo condiciones idénticas a las anteriormente descritas.

FENIL-VINIL-CETONA (FVC). Para su obtención se tuvo que partir de acroleína, siguiéndose la secuencia de reacciones y el modo operatorio descrito a continuación:



a) El ácido β -cloropropiónico se obtiene a partir de acroleína previo paso de la misma por el β -cloropropionaldehído siguiendo el procedimiento descrito en (80).

b) El cloruro del ácido β -cloropropiónico se obtuvo por tratamiento del ácido con cloruro de tionilo siguiendo el procedimiento convencional (81), con un rendimiento del 63%.

c) Para la preparación final de la fenil-vinil-cetona se parte de 46 grs (0,37 moles) del cloruro del ácido β -cloropropiónico.

nico anteriormente sintetizado; 62 grs (0,45 moles) de cloruro de aluminio anhidro y 86 mililitros de sulfuro de carbono. A la mezcla enfriada con hielo se le añade, bajo agitación y lentamente, 72,5 grs (0,93 moles) de benceno, de forma que la temperatura de la masa de reacción no exceda los 3° C. Una vez finalizada la adición de benceno, se mantiene la mezcla de reacción bajo agitación durante aproximadamente 2 horas, transcurridas las cuales se calienta hasta reflujo durante otras dos horas.

El producto de reacción se vierte sobre una mezcla de hielo-ácido clorhídrico y a continuación se extrae con éter. El extracto etéreo se agita vigorosamente con una disolución acuosa de hidroxido sódico 4N, seguida de sucesivos lavados con agua destilada, secándose con sulfato sódico anhidro.

Una vez eliminado el éter, el residuo resultante se destila bajo nitrógeno a presión reducida, recogiendo la fracción que destila de 50 a 90°C, para un intervalo de presión de 0,5 a 1,2 mm de Hg. Dicha fracción es redestilada nuevamente hasta desaparición del fuerte color amarillo original y fué identificado por análisis elemental, IR y RMN, como la fenil-vinil-cetona.

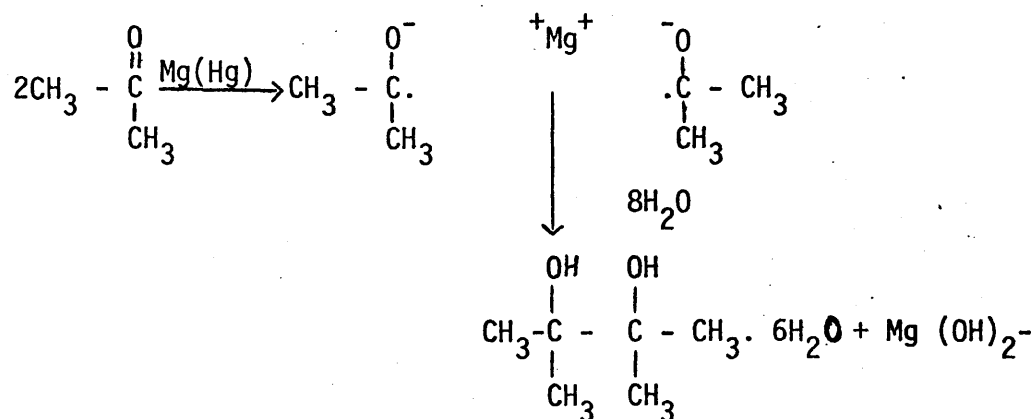
Debido a la considerable inestabilidad de esta vinil-

cetona, fué necesario añadirle hidroquinona como inhibidor y protegerla de la luz, siendo almacenada a baja temperatura. Antes de su inmediato empleo en las reacciones de copolimerización, era nuevamente destilada, comprobándose por cromatografía de gases que la vinil cetona así tratada se encontraba practicamente libre de impurezas (99,9%).

El rendimiento con que se obtuvo fue variable de unas operaciones a otras y dependiente fundamentalmente de las destilaciones sucesivas de purificación, encontrándose normalmente el mismo entre el 50 y el 60% referido al cloruro del ácido β -propiónico de partida.

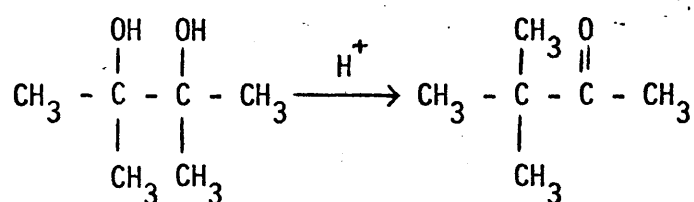
TERBUTIL-VINIL-CETONA (TVC).- Obtuvimos esta vinil cetona a partir de acetona. Primero se obtiene el pinacol que se transforma en pinacolona; de la pinacolona se obtiene la correspondiente sal de Mannich y por último se obtiene la TVC por una eliminación de Hoffman de la sal, según la secuencia de reacciones que se describen a continuación:

1a. etapa: Obtención del Pinacol



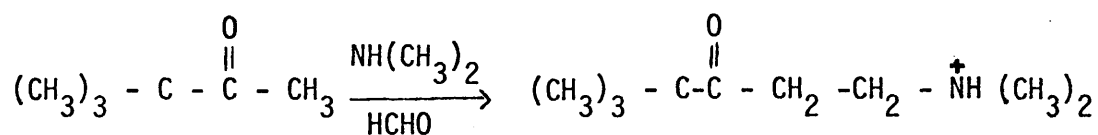
En un reactor de tres litros provisto de agitación, refrigerante y embudo de decantación, introducimos 80 grs de virutas de magnesio y 800 ml de benceno. Se añade gota a gota una disolución de 90 grs de Cl_2Hg en 500 ml de acetona tan rápido como permita la capacidad de enfriamiento del refrigerante. Finalmente, se añaden 250 ml de acetona y 200 ml de benceno, calentándose la mezcla con baño de agua hasta desaparición del magnesio. A continuación se añaden 300 ml de agua y se mantiene la mezcla en ebullición durante una hora, transcurrida la cual se filtra el hidróxido de magnesio formado. La evaporación de los disolventes de la mezcla resultante y posterior recrystalización en agua, se obtuvo el Pinacol hidratado con rendimiento practicamente estequiométrico. P.F.= 46°C .

2a. etapa: Transformación del Pinacol en Pinacolona.



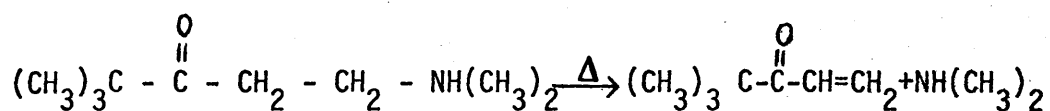
Sobre 495 ml una solución acuosa saturada de Pinacol, añadimos una solución fría de ácido sulfúrico (125 ml de sulfuro concentrado y 125 ml de agua). Se destila la mezcla a presión atmosférica. El destilado decanta en dos capas, encontrándose la Pinacolona en la superior. Separada la Pinacolona, se seca con SO_4Na anhidro y se purifica por destilación. P.E. = 106°C .

3a. etapa: Obtención de la sal de Mannich de la Pinacolona.



En un matraz de un litro provisto de agitador y refrigerante, se añaden: 155 grs de Pinacolona; 147 grs de clorhidrato de dimetil amina; 59 grs de P-formaldehído; 202 grs de etanol y 1,55 ml de ácido clorhídrico concentrado. Calentamos a ebullición la mezcla hasta formación de una disolución homogénea y a continuación se deja enfriar, precipitando entonces la sal de Mannich que se separa por filtración y se purifica por cristalización en etanol. P.F. = 155°C .

4a. etapa: Eliminación de Hoffman



90 grs de la sal de Mannich obtenida en la etapa anterior, se disuelven en 90 ml de agua y se colocan en un aparato de destilación a vacío, adicionándose también una pequeña cantidad de hidroquinona. Se calienta y va destilando la vinil-cetona junto con agua ($\sim 95^\circ\text{C}$). En el matraz de recogida se forman dos capas; la capa aceitosa es la ter-butil-vinil-cetona, que se separa por decantación en un embudo de bromo y se estabiliza con hidroquinona; se purifica finalmente por destilación a vacío. P.E. = 64°C a 100 mm de Hg. Su estructura fué confirmada por IR y RMN.

Se guarda en un matraz protegido de la luz, recubierto con papel de aluminio, con inhibidor y a baja temperatura.

El rendimiento obtenido en esta última etapa es de aproximadamente el 50%.

b) Disolventes.

BENCENO.- El benceno comercial es purificado por sucesivos lavados con ácido sulfúrico concentrado en la relación de 1/6 en volumen, manteniendo la mezcla de ambos bajo agitación durante el espacio de tiempo necesario para eliminar el tiofeno como principal impureza. Para ello, nos sirve de indicador el propio sulfúrico, el cual se colorea apreciablemente en presencia de trazas de tiofeno.

El disolvente, previamente decantado, se lava a continuación con una disolución acuosa de carbonato sódico y por último con agua destilada hasta neutralidad.

El benceno así tratado, se seca sobre cloruro cálcico, permaneciendo en estas condiciones durante al menos doce horas. Por último, se rectifica en columna recogándose solamente la fracción intermedia de punto de ebullición 80.1°C , con objeto de garantizar la pureza del mismo. El disolvente purificado se almacena en frascos de color topacio sobre sodio hilado. Periodicamente es chequeada su pureza por espectroscopia ultravioleta y cromatografía de gases.

N-N' DIMETILFORMAMIDA (DMF).- Fué suministrada por la fir-

ma Carlo Erba como purísima. Antes de su inmediata utilización, se mantiene a reflujo durante cinco horas sobre pentóxido de fósforo, seguida de destilación bajo presión reducida. La fracción intermedia (P.E. = 43°C a 18 mm) se recoge sobre tamiz molecular tipo 4A y se destila nuevamente bajo nitrógeno a presión reducida. La DMF así purificada se encuentra libre de aminas, tal y como hemos comprobado al tratarla con 1 fluor-2,4 dinitrobenceno, ya que la aparición de color no tiene lugar.

DIMETILSULFOXIDO (DMSO).- Aunque se siguió un procedimiento de purificación idéntico al descrito para la DMF, comprobamos que el mismo era innecesario ya que el simple paso del mismo a través de una columna conteniendo tamiz molecular 4A y posterior destilación bajo nitrógeno a presión reducida era suficiente (P.E. = 75,6-75,8° C. a 12 mm).

c) Iniciador.

AZOBISISOBUTIRONITRILO (AIMN).- Se purifica el producto comercial por sucesivas cristalizaciones en cloroformo y posterior secado y almacenamiento a vacío y protegido de la luz.

2. ENSAYOS DE COPOLIMERIZACION .

Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo en tubos de vidrio Pyrex de 20 cm de largo y 2 cm de diámetro. En dichos reactores se cargan el disolvente, los monómeros y el iniciador en las proporciones deseadas y todos ellos recién purificados. Con objeto de desgasificar la mezcla, se conectan los reactores una vez cargados a una línea de alto vacío en donde son sometidos a dos ciclos de congelación con aire líquido y descongelación con una mezcla metanol-acetona. A fin de evitar posibles contaminaciones durante esta operación se utilizaron, en la línea de alto vacío, llaves especiales con asientos y cierre de teflón-vidrio. Una vez desgasificados los tubos, se sueldan a la llama e inmediatamente son sumergidos en un baño termostatzado a $60 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Transcurrido el tiempo deseado se retiran los tubos del baño, se enfrían rápidamente y se abren. De la masa de reacción se toma, con la ayuda de una jeringuilla, una muestra que se vierte sobre un erlenmeyer con precipitante previamente tarado con objeto de calcular el grado de conversión.

El resto de la masa de reacción fué precipitada en agua, metanol o éter de petróleo, según la naturaleza del copolímero. Los

precipitados, obtenidos se separan por filtración y se secan a vacío. Son purificados por sucesivas disoluciones y precipitaciones, poniendo especial cuidado en evitar el contacto con la luz una vez aislado el copolímero. Los polímeros una vez purificados se secan a vacío y a 45°C hasta peso constante. Se almacenan en la oscuridad, y en aquellos casos en los que desde su síntesis y purificación hasta el momento de su utilización transcurren varios días, se guardan en ampollas a vacío e igualmente protegidas de la luz.

3. ENSAYOS DE FOTODEGRADACION.

A) Los estudios cinéticos de degradación en solución fueron llevados a cabo en benceno y en concentraciones del orden de 8 grs/litro. Los copolímeros de acrilonitrilo, en razón a su insolubilidad en benceno, fueron irradiados en DMF y en concentraciones del mismo orden.

El sistema de irradiación utilizado consta de:

- Una lámpara de mercurio OSRAM tipo HQLS, 250 w de media presión y desprovista de la cubierta exterior. La distribución espectral de estas lámparas se muestra en la figura adjunta.

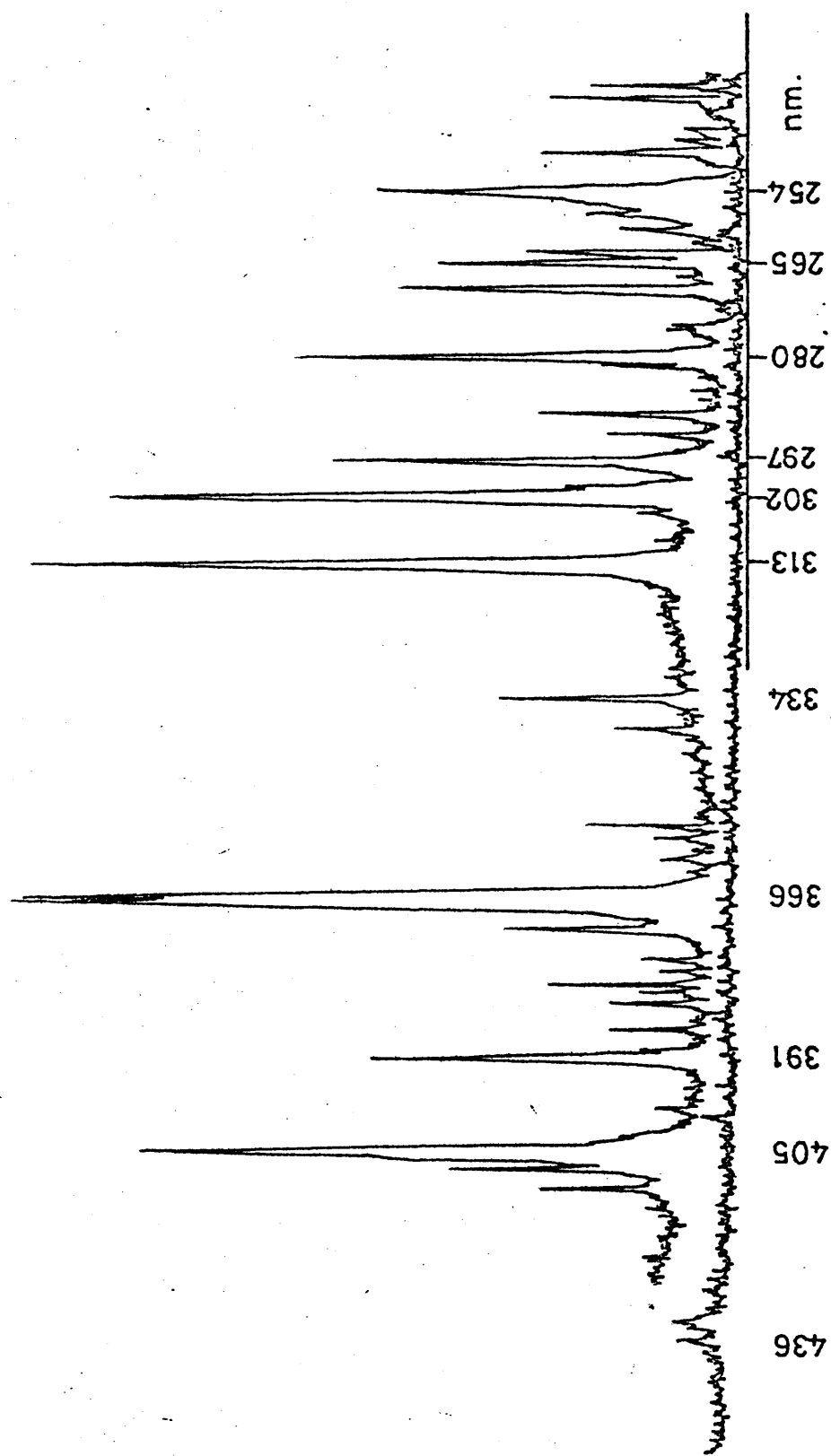


Figura 27: Distribución espectral de la lámpara Osram, tipo HQLS de 250 watios.

- Una carcasa que aloja en su interior a la lámpara, convenientemente refrigerada por una corriente de agua y provista de un tubo lateral de salida de luz.
- Un diafragma, colocado a la salida del tubo de la carcasa, de abertura controlada.
- Un motor de agitación magnética.
- Una turbina para refrigerar la célula de irradiación.

Viscosímetro.

Las experiencias en disolución fueron llevadas a cabo en una célula de cuarzo cilíndrica de 5 cm de diámetro y alrededor de 50 ml de volumen, unida a un viscosímetro Ubbelohde de diseño especial (figura 28). Durante la irradiación la disolución permanece agitada mediante un agitador recubierto de teflón contenido dentro de la célula de cuarzo.

La distancia de la lámpara a la superficie de la célula del viscosímetro es de 12,5 cm. El viscosímetro se coloca de forma que el agitador no produzca interferencias al paso de la luz en la disolución.

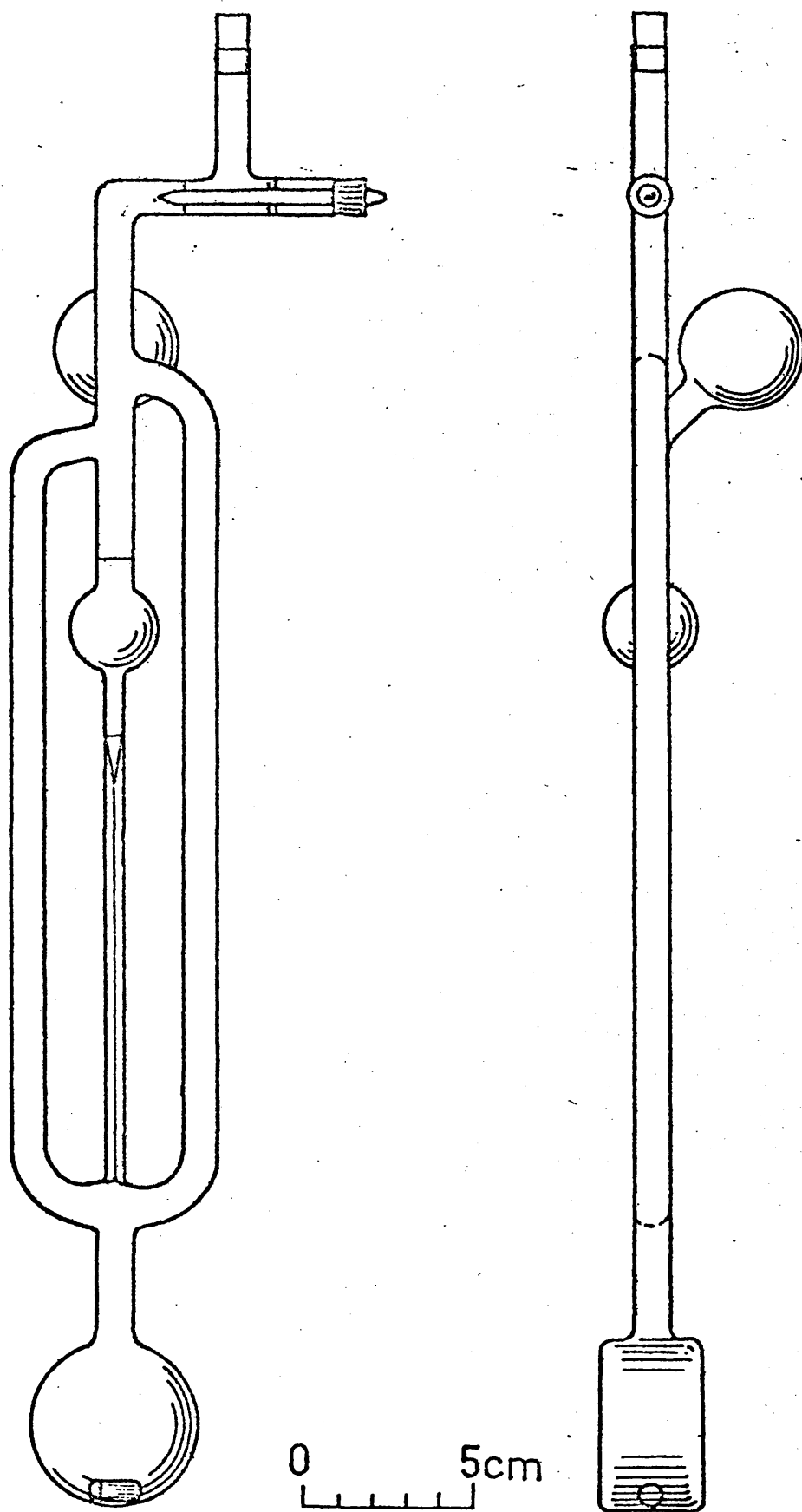


Figura 28: Diseño del viscosímetro Ubbelhode modificado unido a la célula de irradiación de cuarzo.

Las experiencias de irradiación se hicieron a temperatura ambiente ($21 \pm 1^\circ\text{C}$).

Las viscosidades de las disoluciones fueron medidas a intervalos de tiempo en un baño de agua termostatzado a $30 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

La ecuación de Solomón-Ciuta (57) fué utilizada para convertir las viscosidades en solución single-point en viscosidades intrínsecas.

B) Las experiencias de fotodegradación en estado sólido fueron llevadas a cabo utilizando filmes de espesor controlado de los diferentes copolímeros, obtenidos por evaporación de disoluciones de los mismos en cloroformo (DMF para los copolímeros de acrilonitrilo). Las películas así obtenidas se secan cuidadosamente a vacío protegidas por la luz, durante al menos una semana a 40°C .

Según la naturaleza de la información buscada, se han utilizado los siguientes sistemas de irradiación:

- Lámparas HQLS: Siguiendo un sistema idéntico al anteriormente descrito para las experiencias en disolución y en el que la célula es sustituida por el film montado entre dos imanes circulares

de 3,3 cm de diámetro interior, con el fin de mantener la película fija y en idéntica posición de unas experiencias a otras.

- Spectrotest: Con el objeto de determinar la "longitud de onda límite" (longitud de onda por debajo de la cual al ser irradiado un polímero se produce una alteración notable de su peso molecular), se llevaron a cabo ensayos de radiación simultánea a diferentes longitudes de onda.

Para ello, se dispuso de un bloque de irradiación cuya estructura se esquematiza en la figura 29 y que básicamente consta de:

1. Una lámpara de Xenon de baja presión de 900 w (original Anau tipo 001797).
2. Dos turbinas de refrigeración por aire, que mantienen el sistema protegido de sobrecalentamientos.
3. Un reflector de aluminio pulido que rodea a la lámpara y focaliza la radiación emitida por la misma sobre una superficie rectangular de 180 x 25 mm.

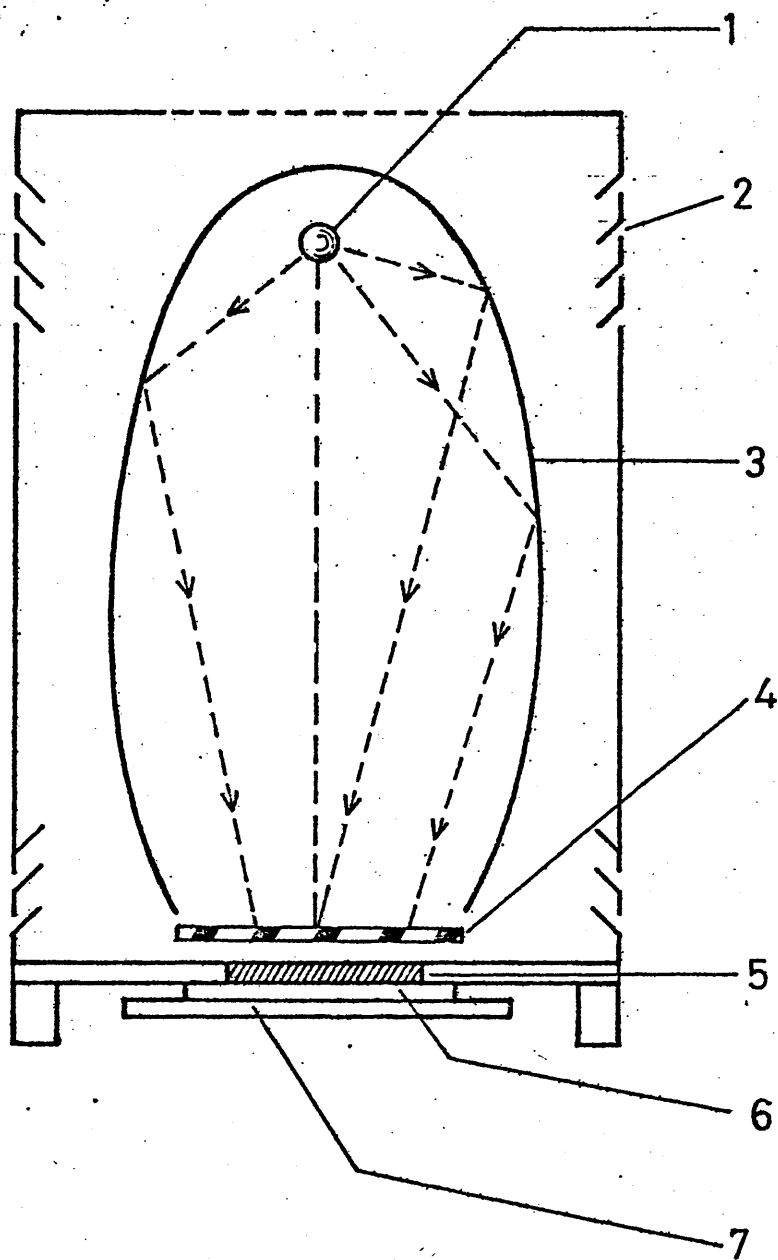


Figura 29: Esquema del bloque de irradiación del Spectrotest.

4 y 5. Juegos de filtros de interferencia rectangulares, colocados sobre cursores sobre la superficie a irradiar.

6. Un dispositivo de "cubrimiento" de contorno variables según las longitudes de onda seleccionadas y cuyo objeto es el conseguir una uniformidad de energía sobre toda la superficie irradiada, independientemente de las longitudes de onda seleccionadas. En esencia, se consigue que el número de cuántos de luz que inciden sobre la muestra sea igual para todas las longitudes de onda empleadas.

Las placas de "cubrimiento" están colocadas debajo de los filtros y sobre la superficie a irradiar, moviéndose alternativamente y a velocidad constante de derecha a izquierda, con la ayuda de un motor síncrono situado en la parte inferior del bloque de irradiación.

7. Un portamuestras rectangular (280 x 120 m.) cuya superficie está dividida en seis zonas iguales, centrales y coincidentes con la superficie irradiada (180 x 25 mm). Cada una de las seis zonas centrales de 30 x 25 mm. corresponden a las seis longitudes de onda que simultáneamente se pueden ensayar.

El bloque de irradiación dispone igualmente de toda una serie de accesorios, tales como: contador horario del tiempo de irradiación, sistema de encendido, lámparas de control, limitador de corriente ... En otro bloque de preconexión se dispuso el resto de los elementos constituidos basicamente por las fuentes de alimentación de todo el sistema.

- Unidad de envejecimiento acelerado: Para la construcción de esta unidad se ha seguido las normas internacionales establecidas a este respecto (82-84).

La lámpara o quemador utilizado ha sido un Osram tipo Ultravitaluz - GUR 53 de 300 watios. La elección ha venido condicionada por la similitud de la curva de distribución espectral de las radiaciones emitidas por dicha lámpara, con la curva de distribución espectral de las radiaciones solares (ver figura 30). Dicha similitud se logra en base a la emisión conjunta de la descarga combinada de una ampolla de mercurio a alta presión y un filamento incandescente de wolframio. La eliminación de longitudes de onda inferiores a 280 nm se consigue por medio de la envolvente filtrante.

Las muestras, en forma de film de espesor controlado, se

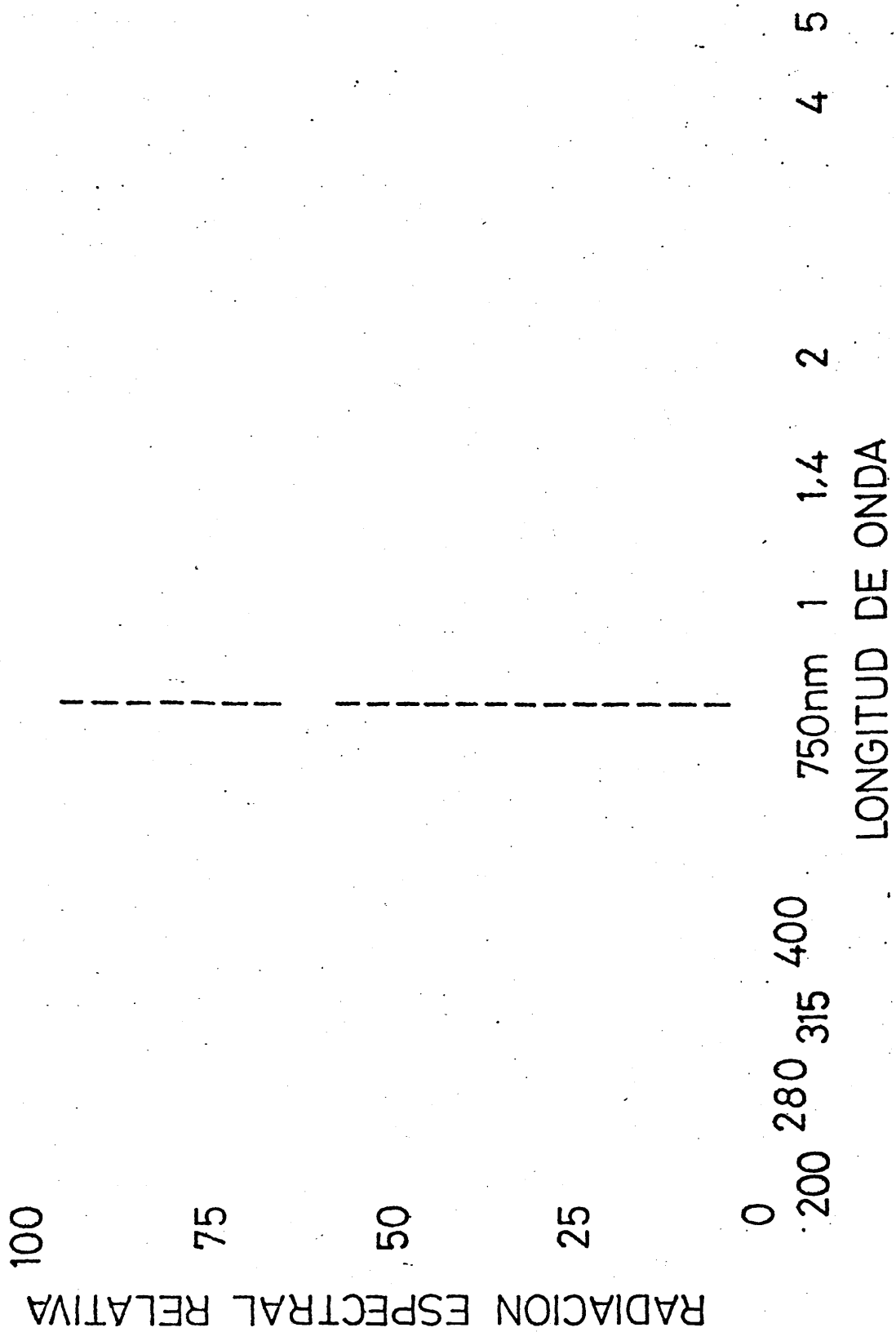


Figura 30: Distribución espectral de las radiaciones emitidas por la lámpara Osram Ultravitalux, tipo GUR 53, de 300 watios.

disponen sobre una plataforma giratoria a 18 cm de la superficie de la lámpara y a una velocidad constante de giro de 33 vueltas/minuto. La temperatura de trabajo es de $35 \pm 05^{\circ} \text{C}$. La distancia o radio de giro de las muestras es invariablemente de 21,5 cm.

4. TECNICAS Y METODOS ANALITICOS.

Tanto la elucidación estructural de los copolímeros obtenidos como sus variaciones con el tiempo de irradiación, se han llevado a cabo con la ayuda de las técnicas analíticas que se indican a continuación:

a) Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

El aparato empleado ha sido un Perkin Elmer modelo R-12 de 60 Mc y la temperatura de trabajo en todos los casos de 30°C .

Los productos han sido registrados en cloroformo deuterado, utilizando como referencia interna los protones metilénicos del tetrametilsilano (T.M.S.).

b) Espectroscopia infrarroja.

Según la naturaleza de la muestra a analizar, los espectros se han registrado entre cristales de cloruro sódico CNa, en película y en pastilla de Brk.

Se han utilizado los espectrofotómetros Perkin Elmer modelos 457, 257 y 137 E.

c) Espectroscopia ultravioleta.

Todos los espectros de absorción dentro de la zona ultravioleta visible han sido registrados en disolución en Benceno y en film sobre un espectrofotometro Varian, modelo 635.

d) Cromatografía de gases.

Esta técnica se ha utilizado basicamente para la determinación del grado de pureza y control de los diferentes componentes de las reacciones de copolimerización.

Los modelos utilizados han sido el Carlo Erba Fractorap C y Perkin Elmer F-11.

e) Microanálisis elemental.

Fué utilizado un microanalizador CHNO, marca Perkin Elmer, modelo 240.

f) Cromatografía por permeación de gales.

Un cromatógrafo G.P.C. de la casa Waters, modelo 200, fué utilizado basicamente con el fin de evaluar los cambios experimentados en la distribución de pesos moleculares durante la irradiación de nuestros copolímeros.

Las columnas empleadas han sido de Styragel de tamaño de poro de 37-75. Todas las cromatogramas se obtuvieron a partir de disoluciones en THF con una concentración de muestra de 2 gr/l. Los tiempos de inyección fueron invariablemente de 2 x 60 segundos y la temperatura de trabajo de 25° C.

Las muestras disueltas fueron filtradas a través de un filtro presurizado de amianto-celulosa con el fin de separar los microgeles no disueltos que pudieran existir en la disolución de polímero.

La columna fué calibrada cuidadosamente con muestras de poliestireno con una estrecha distribución de pesos moleculares.

Estas muestras nos fueron suministradas por la casa Water Associates con las siguientes características:

- 1) $M_w = 200.000$, $M_n = 193.000$ pico a $M = 626,897$
- 2) $M_w = 36.000$, $M_n = 33.000$ " a $M = 262,678$
- 3) $M_w = 10.000$, $M_n = 9.600$ " a $M = 140,000$
- 4) $M_w = 2.100$, $M_n = 1.950$ " a $M = 63,640$

A partir de los cromatogramas de estas muestras es fácilmente obtenible la curva de calibrado, por representación gráfica de los logaritmos de los picos obtenidos frente al volumen de elución.

VI. CONCLUSIONES

COPOLIMERIZACION.

Primera.- Empleando catalizadores de tipo radical, hemos obtenido copolímeros lineales, solubles y fusibles, de diferentes vinil-cetonas con metacrilato de metilo, acetato de vinilo y acrilonitrilo.

Segunda.- El peso molecular de los nuevos copolímeros obtenidos está en razón inversa con la concentración de vinil-cetona en el medio de reacción, debido al caracter transferidor de cadena de estos monómeros. El orden encontrado para este caracter transferidor, relacionado con la labilidad del hidrógeno contiguo al grupo carbonilo, ha sido el siguiente:

Isopropil - > Etil - > Fenil - > Ter-Butil -

Tercera.- De los valores de las relaciones de reactividad halladas para los diferentes pares en estudio (Tablas VI a VIII) se desprende de forma general, una marcada preferencia de los macroradicales en crecimiento a adicionarse el monómero vinil-cetónico. Esto determina la formación de copolímeros no ideales con un contenido en unidades vinil-cetona superior en la fracción inicialmente formada que en el copolímero formado a altas conversiones.

Cuarta.- Del estudio de la influencia de la estructura sobre la reactividad de las vinil-cetonas se desprende que esta es:

- a) independiente de los efectos de resonancia y estéricos del sustituyente.
- b) aumenta a medida que lo hace el carácter electron-aceptor de su sustituyente.
- c) está controlada por la naturaleza polar del sustituyente, habiéndose hallado los siguientes valores de susceptibilidad polar:

Copolímeros vinil-cetonas - acrilonitrilo =	0,57
" " " - metacrilato de metilo =	0,14
" " " - acetato de vinilo =	0,21

FOTODEGRADACION.

Primera.- Todos los copolímeros obtenidos al ser expuestos a las radiaciones ultravioleta naturales o artificiales sufren un rápido proceso de degradación.

Segunda.- El proceso de fotodegradación de estos nuevos copolímeros

transcurre, principalmente, a través de reacciones tipo Norrish I y Norrish II; típicas del grupo carbonilo del monómero cetónico introducido:

- a) las reacciones tipo II conducen de forma directa a roturas en la cadena principal del polímero con formación de fragmentos metil cetona y olefina.
- b) las reacciones de tipo I contribuyen indirectamente a escisiones en la cadena principal, previa formación de radicales libres sobre la misma producidos por fragmentación del sustituyente carbonilo lateral, y posterior y más lenta fotodegradación oxidativa.

Tercera.- La velocidad de fotodegradación de cada una de las doce familias de copolímeros sintetizados, depende de:

- a) el contenido en vinil-cetona en el copolímero. De una forma general aumentando aquella a medida que aumenta el contenido.
- b) del sustituyente del monómero vinil-cetona, el cual condiciona a su vez los rendimientos cuánticos de las reacciones tipo I y II.

Cuarta.- La actividad o eficacia encontrada para las diferentes vinil-

cetonas estudiadas, aunque cuantificada para cada copolímero, sigue el orden siguiente:

Fenil - > Etil - > Isopropil - > Ter Butil -

orden coincidente con el encontrado para los rendimientos cuantificados de las escisiones tipo II en cetonas sencillas de análoga estructura y en los correspondientes homopolímeros.

Quinta.- En aquellos copolímeros con impedimentos estructurales al transcurso de las reacciones de tipo II, cual es el caso de los copolímeros con Metacrilato de Metilo, tanto la velocidad como la eficacia de fotodegradación dependen, por encima de cualquiera otra consideración, de la distribución de las unidades vinil-cetonas en el copolímero.

Sexta.- La restricción que impone el estado sólido al movimiento molecular y a la difusión de oxígeno, favorece la posibilidad de combinación de los radicales formados y por lo tanto los entrecruzamientos que, aunque en pequeña y variable proporción de unos copolímeros a otros, tienen lugar como proceso competitivo del de fotodegradación.

Séptima.- Los copolímeros obtenidos solo son foto-sensibles a las radiaciones solares de longitud de onda comprendidas entre 290 y 320 nm. Estas longitudes de onda, aunque atraviesan la atmósfera, no son transmitidas por los vidrios o cristales de ventana, siendo por tanto estos nuevos materiales estables durante largos periodos de tiempo en el interior de viviendas y locales.

VII. BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

- (1) R. Sastre, J. L. Acosta y J. Fontán, Rev. Plást. Mod., 1,219 (1974).
- (2) G.A., Delzenne, "Scope and limitations of organic photochemical imaging systems", IUPAC Euschede, Julio (1974).
- (3) J. Calvert y I. N. Pitts, Photochemistry, Wiley & Sons, N.Y.(1966).
- (4) C.H. Bamford y R.E.W. Norrish. J. Chem. Soc., 1531 (1938) idem, 1544 (1938).
- (5) E.R. McMillan, J.G. Calvert y J. N. Pitts, J. Am. Chem. Soc., 86 3602 (1964).
- (6) N.C. Yang y D.D.A. Yang, J. Am. Chem. Soc., 60, 2153 (1958).
- (7) J.E. Guillet y R.E. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London) A, 223, 153 (1955), idem 172 (1955).
- (8) K.F. Wissbrun, J. Am.Chem. Soc. 81, 58 (1959).

- (9) A. R. Shultz, J. Polym. Sci., 47, 267 (1960).
- (10) J. Dhauraj y J. E. Guillet, J. Polym. Sci., C, 23, 433. (1968)
- (11) G.H. Hartley y J. E. Guillet, Macromolecules, 1, 165, (1968).
- (12) G.H. Hartley y J.E. Guillet, Macromolecules, 1, 413 (1968).
- (13) M. Heskins y J.E. Guillet, Macromolecules, 1, 97, (1968).
- (14) M.M. Buebaker, D.D. Coffman y A. H. Hoehn, J. Am. Chem. Soc.,
74, 1509 (1952).
- (15) C. David, W. Demarteau y G. Geuskens, Polymer, 8, 497, (1967).
- (16) C. David, W. Demarteau y E. Geuskens, Polymer, 10, 21 (1969).
- (17) C. David, W. Demarteau, F. Derom y G. Geuskens, Polymer, 11,
61 (1970).
- (18) C. David, N. Demarteau y G. Geuskens, Europ. Polym. J., 6, 537
(1970).

- (19) C. David, W. Demarteau y G. Geuskens, Europ. Polym. J., 6, 1397 (1970).
- (20) C. David W. Demarteau y G. Geuskens, Europ. Polym. J., 6, 1405 (1970).
- (21) S. S. Brown y A. H. Gowenlock, Ann. Llin. Brochem. 171, (1971).
- (22) P.J. Wagner y E.A. Kemppainen, J. Am. Che. Soc., 90, 5896 (1968).
- (23) I. Lukac, P. Hrdlovic, Z. Manasek y D. Bellus, J. Polym. Sci., A-1, 9, 69 (1971).
- (24) P.I. Ploard y J. E. Guillet, Macromolecules, 5, 405, (1972).
- (25) Y. Amerik y J.E. Guillet, Macromolecules, 4, 375 (1971).
- (26) I. Lukac, I. Zvara, P. Hrdlovic y Z. Manasek, Chem. Zvesti., 26, 404 (1972).
- (27) F.J. Golemba y J.E. Guillet, Macromolecules, 5, 63 (1972).
- (28) F.J. Golemba y J.E. Guillet, Macromolecules, 5, 212 (1972).

- (29) F.J. Golemba y J.E. Guillet, SPE J., 26, 88 (1970).
- (30) M. Kato y Y. Yoneshige, Makromol. Chem., 164, 159 (1973).
- (31) M. Kato y M. Yamazaki, Makromol. Chem. 177, 3455 (1976).
- (32) M. Heskins, T.B. McAneney y J.E. Guillet, A.C.S. Symp. Ser., 25, 19, 272 (1976).
- (33) M. Heskins, T.B. McAneney y J.E. Guillet, A.C.S. Symp. Ser., 25, 20, 281 (1976).
- (34) M. Kato, Conference for Degradability of Polymers and Plastics, 5, 1, Plastics Inst. Londres, 48, 11 (1973).
- (35) A.C. Somersall y J.E. Guillet, Macromolecules, 5, 410, (1972).
- (36) E. Dan, A . C. Somersall y J.E. Guillet, Macromolecules, 6, 228 (1973).
- (37) E. Cernia, W. Marconi, N. Palladino y P. Bacchin, J. Appl. Polym. Sci., 18, 2085 (1974).

- (38) V. Pozzi, A.E. Silvers, L. Sinffré y E. Cernia, J. Appl. Polym. Sci., 19, 923 (1975).
- (39) S. Shuraishi, M. Seno, M. Ishii. T. Asahar, J. Appl. Polym. Sci., 20, 2429 (1976).
- (40) I.E. Coleman y N.A. Meinhardt, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 1, 159 (1959).
- (41) A.R. Lyons, J. Polymer Sci., Part. D, 251 (1972).
- (42) G.E. Ham, Copolymerization, High Polymers Vol. 18, Interscience Publ. N.Y., 1964.
- (43) F.R. Mayo y F.M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
- (44) T. Alfrey y G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12 205 (1944).
- (45) F.M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E.R. Briggs y F.R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 1527 (1948).
- (46) W. Kern, comunicacion privada, Universidad de Mainz, Alemania.

- (47) T. Alfrey y C.C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101 (1947).
- (48) G.M. Burnett, Mechanism of Polymer reaction, Interscience, N.Y. 1954.
- (49) J. Shorter, Advances in linear free-energy relationships, Plenum Press, 1972.
- (50) J. Shorter, Correlation analysis in organic Chemistry, Oxford Univ. Press. 1973.
- (51) W.A. Parvelich y R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 79, 4935 (1957).
- (52) T. Otsu, Progr. Polym. Sci., Japan, 1, 1 (1971).
- (53) T. Otsu, T. Ito, T. Fukumizu y M. Imoto, Bull Chem. Soc. Japan, 39, 2259 (1966).
- (54) J. Kossanyi, Bull. Chem. Soc., 704 (1965).
- (55) D.D. Fauk y A. Fry, J. Org. Chem., 35, 364 (1970).
- (56) R.R. Birge, W.C. Pringle y P.A. Leermakers, J. Am. Chem. Soc. 93, 6715 (1971).

- (57) O.F. Solomon y I.Z. Ciuta, J. Appl. Polymer Sci., 683, 6, 24 (1962).
- (58) B. Ramby y J.F. Rabek, "Photodegradation Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers" Ed. J. Wiley Sons, Londres, 1975.
- (59) R.B. Fox, L.G. Issacs y S. Stokes, J. Polym. Sci., A1, 1, 1079 (1963).
- (60) P.R.E. Cowley y H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A, 210, 461(1952).
- (61) P.R.E. Cowley y H.W. Melville, Proc. Roy.Soc.,A, 211,320 (1952).
- (62) C.David, D.Fuld y G. Geuskens, Europ. Polym J., 8,417 (1972).
- (63) M.I. Frolova, L.I.Efimov y A.V. Riabov, Khim. Teckpol, 7, 304(1964).
- (64) M.I. Frolova y A.V. Riabov, Khim.Teckpol, 2, 161 (1959).
- (65) H.G. Jellinek y J.C. Wong, Kolloid-ZZ Polym., 202, 1 (1965).
- (66) A. Charleshy y D.K. Thomas, Proc. Roy. Soc., A, 269 104 (1962).
- (67) N.S. Kardash y V.A. Krongauz, Vysokomol. Soedin., B, 10,271(1968).

- (68) C. David, M. Borsu y G. Geuskens, Europ. Polym. J. 6, 959 (1970).
- (69) G. Geuskens, M. Borsu y C. David, Europ. Polym. J., 8, 883(1972).
- (70) G. Geuskens, M. Borsu y C. David, Europ. Polym. J., 8, 1347 (1972).
- (71) V.K. Milinchuk y E.R. Klinshpont, Khim. Vysok. Energ., 1, 352 (1967).
- (72) C.V. Stephenson, J.C. Lacey y W.S. Wilcox, J. Polym. Sci.,55, 477 (1961).
- (73) J. Brandrup y L.H. Peebles, Macromolecules, 1, 64 (1968).
- (74) H.N. Friedlender, L.H. Peebles, J. Brandrup y J.R. Kirby, Macromolecules, 1, 79 (1968).
- (75) H.H.G. Jellinek y L.J. Bastein, Can. J. Chem. 39, 2056 (1961)
- (76) H.H.G. Jellinek y W.A. Schlueter, J. Appl. Polym. Sci., 3, 206 (1960).
- (77) A.M. North, Essays in Chemistry, Vol. 4, A 1, Ed. Bradley, Academic Press, N.Y. (1973).
- (78) J.E. Guillet, Polymer, 482, 14, 7 (1974).
- (79) J.E. Guillet, Proc. Int. Symp. Macromol. 183 (1975) Ed.Elsevier.

- (80) C. Moureu y R. Chaux "Organic Syntesis"; Vol. 8, 166
John Wiley. N.Y. (1941).
- (81) L. Gattermann; Química Orgánica, 129, 20 Edición, 1926.
- (82) Norma ASTM - D - 620 - 49
- (83) Norma UNI n° 4818
- (84) Norma UNE n° 53104.

VIII. INDICE GENERAL

INDICE GENERALPágina

I. INTRODUCCION

- | | |
|--|----|
| 1. EL ENVASE Y SU ELIMINACION NATURAL | 8 |
| 2. ACCION DE LAS RADIACIONES SOLARES SOBRE LOS MATE-
RIALES PLASTICOS | 11 |

II. ANTECEDENTES

III. COPOLIMERIZACION

- | | |
|---|----|
| 1. VELOCIDAD DE COPOLIMERIZACION | 37 |
| 2. RELACIONES DE REACTIVIDAD | 46 |
| 3. COMPOSICION INSTANTANEA DE LOS COPOLIMEROS | 50 |
| 4. ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE VINIL-CETONAS | 55 |

IV. FOTODEGRADACION

- | | |
|--|-----|
| 1. POLIVINIL CETONAS | 69 |
| 2. COPOLIMEROS DE METACRILATO DE METILO | 82 |
| A) Copolímeros Metacrilato de Metilo-Etil-Vinil-
Cetona | 85 |
| B) Copolímeros Metacrilato de Metilo-Isopropil
Vinil Cetona | 99 |
| C) Copolímeros Metacrilato de Metilo-Fenil Vinil
Cetona | 108 |
| D) Copolímeros Metacrilato de Metilo- Terbutil
Vinil-Cetona | 121 |
| 3. COPOLIMEROS DE ACETATO DE VINILO | 130 |
| 4. COPOLIMEROS DE ACRILONITRILLO | 143 |

	<u>Página</u>
5. FOTODEGRADACION EN EL ESTADO SOLIDO	155
V. PARTE EXPERIMENTAL	
1. MATERIALES	163
a) Monómeros	163
b) Disolventes	172
c) Iniciador	173
2. ENSAYO DE COPOLIMERIZACION	174
3. ENSAYOS DE FOTODEGRADACION	175
A) En solución	175
- Sistema de irradiación	175
- Viscosímetro	177
B) En estado sólido	179
- Lámparas HQLS	179
- Spectrotest	180
- Unidad de envejecimiento acelerado	183
4. TECNICAS Y METODOS ANALITICOS	185
a) Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	185
b) Espectroscopia infrarroja	185
c) Espectroscopia ultravioleta	186
d) Cromatografía de gases	186
e) Microanálisis elemental	186
f) Cromatografía por permeación de gales	186

VI. CONCLUSIONES

VII. BIBLIOGRAFIA

VIII. INDICE GENERAL